

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060944
(12)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.	C23C 16/30
	C23C 16/18
	H01L 21/203
	H01L 21/205
	H01L 21/283
	H01L 21/285
	H01L 21/31
	H01L 21/768
	H01L 21/822
	H01L 21/8238
	H01L 27/04
	H01L 27/092
	H01L 29/78

(21)Application number : 2001-122174 (71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>
(22)Date of filing : 20.04.2001 (72)Inventor : DOUGLAS BUSHANAN
DEBORAH ANNE NEWMAYER

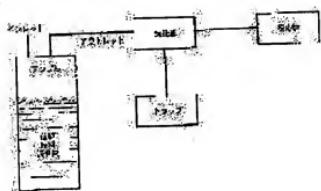
(30)Priority
Priority number : 2000 553997 Priority date : 20.04.2000 Priority country : US

(54) PRECURSORY RAW MATERIAL MIXTURE, FILM DEPOSITION METHOD AND FORMATION OF STRUCTURE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a precursory raw material mixture useful for CVD and ALD, to provide a method for growing a film by using the same and to provide a method for forming an electronic device having the same film incorporated therein.

SOLUTION: At least one precursory compound containing a metallic element such as Li contains at least one precursory material inclusive of a compound such as a hydride, and the same is dissolved, emulsified or floated into an inert solution of aliphatic hydrocarbon or the like. The precursory raw material mixture is a solution, an emulsion or a suspension and is composed of a mixture of a solid phase, a liquid phase and a vapor phase, and they are dispersed over the whole mixture.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.10.2004
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-60944

(P 2 0 0 2 - 6 0 9 4 4 A)

(43) 公開日 平成14年2月28日(2002.2.28)

(51) Int.CI.⁷
C23C 16/30
16/18
H01L 21/203
21/205
21/283

識別記号

F I
C23C 16/30
16/18
H01L 21/203
21/205
21/283

テマコード (参考)

4K030
4M104
M 5F033
5F038
B 5F045

審査請求 有 請求項の数56 O L (全38頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-122174 (P 2001-122174)

(22) 出願日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 5 5 3 9 9 7

(32) 優先日 平成12年4月20日 (2000.4.20)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)

(74) 代理人 100086243

弁理士 坂口 博 (外2名)

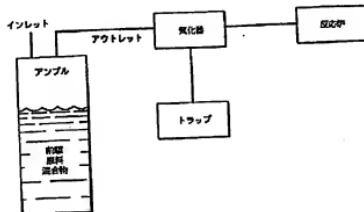
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】前駆原料混合物、膜付着方法、及び構造の形成

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 CVD及びALDに有用な前駆原料混合物、これを用いて膜を成長させる方法、及びこの膜を組み込む電子素子を形成する方法の提供。

【解決手段】 Li等の金属元素を含む、少なくとも1つの前駆化合物であり、前駆化合物に、水素化物等の元素を含む、少なくとも1つの前駆物質を含み、これが脂肪族炭化水素等の不活性液内に溶解、乳化または浮遊される。前駆原料混合物は、溶液、乳濁液または懸濁液であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】不活性液に溶解、乳化または浮遊される少なくとも1つの前駆化合物を含む、前駆原料混合物であって、前記少なくとも1つの前駆化合物が、化学式【式数1】 $MR^1, R^2, A,$

を有し、ここでMがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os；Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びB₁を含むグループから選択される元素であり、R¹及びR²が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、同一のまたは異なる配位子であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン及び水を含むグループから選択される、任意の配位子の結合または会合される配位子であり、x≥1、x+y=元素Mの原子価であり、z≥0である前駆原料混合物。

【請求項2】前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトロリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、オキオーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、またはこれらの混合物である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項3】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、SbまたはB₁であり、R¹が水素化物であり、R²が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

チシン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項4】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはB₁であり、R¹がC₁—C₆アルキル、またはC₁—C₆シクロアルキルであり、R²が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項5】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはB₁であり、R¹がC₁—C₆アルケニル、C₁—C₆シクロアルケニル、またはC₁—C₆アリールであり、R²が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項6】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはB₁であり、R¹が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

g、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R¹がカルボニルであり、R¹が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシリ、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハログン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハログン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項7】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Tl、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R¹がアルコキシまたはシロキシであり、R¹が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトリル(nitrile)、ハログン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハログン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩及び水を含むグループから選択される、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項8】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Tl、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R¹がアミドであり、R¹が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシリ、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハログン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハログン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項9】前記前駆化合物が化学式、

【式数2】MR¹、(PR¹)₂、A、

を有し、ここでMがTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R¹及びR¹が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトリル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハログン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハログン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子であり、x≥1、y≥0、及びz≥0であり、x+y=元素Mの原子価である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項10】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R¹が硝酸塩であり、R¹が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハログン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハログン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項11】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、

b、

O_s、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R'がハロゲン化物であり、R'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、二トロシリル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、室素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である。請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項1'2】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Tl、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R'がシリルであり、R'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトリル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、室素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である。請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項1'3】MがPtであり、前記化合物が(シクロペンタジエニル)Pt(アルキル)、でないという条件の下で、R'及びR'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトリル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、室素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である。請求項1記載の前駆原料混合物。

イン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である。請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項1'4】前記不活性液が前記少なくとも1つの前駆化合物よりも高い温度で気化する、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項1'5】前記不活性液がC₁-₁₀、アルカンである、請求項2記載の前駆原料混合物。

【請求項1'6】前記不活性液が容量で該不活性液の30%以下の添加剤を含む、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項1'7】前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項1'8】前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、オオベンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、ブロビレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエニン、シクロオクタテトラエン、メチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ビリジン及びPF₃を含むグループから選択される、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項1'9】前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、エーテル、エスチル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、オキシアノ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物から選択される2つ以上の構成要素と、容量で前記不活性液の30%以下の添加剤とから成り、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求

項1 記載の前駆原料混合物。

【請求項20】前記添加剤がメタノール、エタノール、イソブロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、リエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレニアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスファイン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペタエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘptaトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、タン、ピリジン、及びPF₃を含むグループから選択される。前項19記載の前駆原料混合物。

【請求項2・1】前記不活性液がC₆—C₁₁アルカンから成り、容積で該不活性液の3.0%以下の添加剤を含み、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アクトであるか、あるいはホスフイン、ゼリコン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフイン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求項1記載の前駆原液混合物。

[請求項22] 前記添加剤がメタノール、エタノール、イソブロパノール、ネオベンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロヘキサン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘptaトリエニン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ビリジン、及びP.F.を含むグループから選択される。請求項21記載の前駆原料混合物。

【請求項23】前記少なくとも1つの前駆化合物が、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル- A-B-A-1、G-a、In、As または Sb 水素化物；Me₁A₁H (N-Et Me₁)；第3ブチルアルシン；(Me₁N)A₁H₂；(Et Me₁, N)A₁H₂；(Et, N)A₁H₂；C_pWH₄；C_p, MOH₄；トリメチル-、トリエチル-、トリイソブチル-、トリnブロピル-、トリイソブロブリル-、トリnブチル-、トリネオベンチル-、ま

ブトキシ、テトラOCH₂(CF₃)₂、テトラOCMe(CF₃)₂、テトラOC(CH₃)₂、テトラOC(SiMe₃)₂、テトラOC(CF₃)₂またはテトラOSi(CH₃)₂Si、Ge、Sn、Pb、Ti、ZrまたはHf；VO(イソプロポキシ)、トリイソプロボキシ、トリ第2ブトキシ、トリnブトキシ、トリイソブトキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、トリOCH(CF₃)₂、トリOCMe(CF₃)₂、トリOC(H₃)₂、トリOC(SiMe₃)₂、トリOC(CF₃)₂、またはトリOSi(CH₃)₂、B、Al、Ga、In、P、AsまたはSb；Et, Pb(イソブロボキシド)；(第3ブトキシ)C₄PM₂；テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチルアミノ)Ti、Zr、Hf、Si、Ge、SnまたはPb；ジエチルアミノジエチルアルシン；ジエチルアミノアルシン二塩化物；ビ(ジメチルアミノアルシン塩化物；Me、Zn(トリエチルアミン)；ジエチルアミノジメチルスタンナン；トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン；トリス(ジメチルアミノ)アンモニ；トリス(ジメチルアミノ)アルシン；トリス(ジメチルアミノ)スチビン；トリスビス(トリメチルシリル)エルピウムアミド；ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジアミノ)アルミニウム；(CO)₄Fe[N(CH₃)₃]；Li、NaまたはKN(SiMe₃)；ベンタジメチルアミノタンタル；ジエチルアミノジメチルスズ；ヘキサジメチルアミノジタングステン；トリジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)チタン；C_pCu(Pt₂)；C_pCu(トリフェニルホスフィン)；(第3ブトキシ)C₄PM₂；Pt(PF₃)₂；Cr(PF₃)₂；(Et₂P)₂Mo(CO)₂；Ir(PF₃)₂；Tl(NO₃)₃；Zr(NO₃)₄；Hf(NO₃)₄；Si(CH₃)₄；(NO₃)₂RuNO(NO₃)₂；硝酸ガリウム；Sn(NO₃)₄；Co(NO₃)₂；VO(NO₃)₂；CrO₂(NO₃)₂；TiCl₄；ZnCl₂；ZrCl₄；HfCl₄；AlCl₃；SiCl₄；GaCl₃；SnCl₄；CoCl₂；ジメチル、ジエチル、またはジイソブチル-A1、B、Ge、SiまたはAsハロゲン化合物；N(SiMe₃)₂Li、NaまたはK；B(CH₃)₂SiMe₃)₂；(Me₂Si)N；-B、Al、G₂またはIn；(Me₂SiCH₃)₂-Ti、ZrまたはHf；または(Me₂Si)N；-Zn、CdまたはHgであり、C_pがシクロベントジエニルである。請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項2-4】化学蒸着または原子層付着のための方法であって、

請求項1記載の前駆原料混合物内の前駆化合物を気化するステップと、

気化された前駆物質を、他の共同反応剤の任意の追加と

共に、化学蒸着または原子層付着反応炉内に導入するステップと、

気化された前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む、方法。

【請求項2-5】前記膜が電子素子の構成要素である、請求項2-4記載の方法。

【請求項2-6】前記共同反応剤が、気化された前駆物質とは別々に導入される、請求項2-4記載の方法。

【請求項2-7】前記前駆原料混合物内の前駆物質を10気化するステップと、

気化された前駆物質を、他の共同反応剤及び不活性バージ・ガスの別々の追加と共に、原子層付着反応炉内に導入するステップと、

気化された前駆物質、バージ・ガス、共同反応剤、及びバージ・ガスの交互パルスの順次導入により、膜を基板上に付着するステップとを含む、請求項2-4記載の方法。

【請求項2-8】前記共同反応剤が還元剤、酸化剤、窒化剤、またはケイ化剤である、請求項2-4記載の方法。

【請求項2-9】前記還元剤が水素、フォーミング・ガス、シラン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項2-8記載の方法。

【請求項2-10】前記酸化剤が酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酰化水素、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項2-8記載の方法。

【請求項2-11】前記窒化剤がアンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第3ブチルアミン、イソブロピルアミン、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項2-8記載の方法。

【請求項2-12】前記ケイ化剤がシラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシリルアザン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項2-8記載の方法。

【請求項2-13】前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤である、請求項2-4記載の方法。

【請求項2-14】前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが酸化剤である、請求項2-4記載の方法。

【請求項2-15】前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが酸化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項1記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項2-4記載

の方法。

【請求項3 6】前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが空化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項1記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項2 4記載の方法。

【請求項3 7】前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項1記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項2 4記載の方法。

【請求項3 8】前記基板を5つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが任意の気化されたシリコン含有前駆物質と、請求項1記載の前駆原料混合物の気化されたシリコン含有前駆物質とを含むグループから選択される、請求項2 4記載の方法。

【請求項3 9】前記基板が、半導体基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、シリコン含有半導体基板、セラミック、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、GaAs基板、及びこれらの混合体または多層を含むグループから選択される、請求項2 4記載の方法。

【請求項4 0】前記電子素子がトランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザー、配線構造、または相互接続構造である、請求項2 5記載の方法。

【請求項4 1】底部電極と、誘電体層と、頂部電極層と、任意の誘電体緩衝層とを含む、積層またはトレンチ・コンデンサ構造を形成する方法であって、前記コンデンサがプラグ及び任意の導電パリアを介して下側の回路に接続されるものにおいて、前記コンデンサ構造の少なくとも1つの構成要素が、請求項2 4記載の方法により付着される方法。

【請求項4 2】前記任意の誘電緩衝層が、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 TiON 、 AlN 、 SiN 、 TiN 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、複合要素金属酸化物、 Ge 、 SiGe 、 GaAs 、基板、及びこれらの混合体または多層を含むグループから選択される、請求項4 1記載の方法。

【請求項4 3】前記誘電体が強誘電材料である、請求項4 1記載の方法。

【請求項4 4】前記プラグ材料が、ポリシリコン、 W 、 Mo 、 Ti 、 Cr 、 Cu 、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項4 1記載の方法。

【請求項4 5】前記導電パリアが、 TaN 、 TaSiN 、 TiAlN 、 TiSiN 、 TaWN 、 TiWN 、 TaAIN 、 NbN 、 ZrN 、 TaTiN 、 IrO_x 、 OsO_x 、 MoSi 、 TiSi 、 ReO_4 、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物及び多層を含むグループから選択される、請求項4 1記載の方法。

【請求項4 6】前記底部電極が、ポリシリコン、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Ru 、 Ir 、 Rh 、 IrO_x 、 TaN 、 TaSiN 、 Ta 、 SrRuO_x 、 LaSrCoO_3 、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項4 1記載の方法。

【請求項4 7】前記誘電体層が、 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 Si_3N_4 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、複合要素金属酸化物、 Ge 、 SiGe 基板、及び化学式 ABO_3 を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Cu を含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコニ酸ストロンチウム・バリウム、ハニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミニウム酸イットリウム、アルミニウム酸ランタン、チタン酸ジルコニアウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ジンタナ、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハニウム、ケイ酸ジルコニアウム、希土類ドープ・ケイ酸塩、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項4 1記載の方法。

【請求項4 8】前記顶部電極が、ポリシリコン、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Ru 、 Ir 、 Rh 、 IrO_x 、 TaN 、 TaSiN 、 Ta 、 SrRuO_x 、 LaSrCoO_3 、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、または多層を含むグループから選択される、請求項4 1記載の方法。

【請求項4 9】誘電体層内にエッチングされたトレンチ及びバイアと、誘電体と配線材料との間の任意のパリア材料と、配線材料とを含む、配線構造を形成する方法であって、前記配線構造の少なくとも1つの構成要素が、請求項4 2記載の方法により付着される方法。

【請求項5 0】前記誘電体層が、 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 Si_3N_4 、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、 Al_2O_3 、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項4

13

9 記載の方法。

【請求項5 1】前記任意のパリア材料が、WN、Ti、N、Ta_xN、SiO₂、Si_xN_y、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、Al_xO_y、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項4 9 記載の方法。

【請求項5 2】前記配線材料が、ポリシリコン、Al、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項4 9 記載の方法。

【請求項5 3】ソース及びドレイン領域と、前記ソース領域とドレイン領域との間のチャネル領域と、前記チャネル領域上に位置合わせられるゲート誘電体と、前記ゲート誘電体上に位置合わせられるゲート電極とを含む電子素子を形成する方法であって、前記電子素子の少なくとも1つの構成要素が、請求項2 4 記載の方法により付着される方法。

【請求項5 4】前記ゲート誘電体が、SiO₂、SiO_xN_y、Si_xN_y、Ta_xO_y、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Al_xO_y、La_xO_y、Y_xO_y、複合要素金属酸化物、化学式ABO₃を有するバロスカイト型酸化物、Al_xBO₃を有するバロスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコニ酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミニン酸イットリウム、アルミニン酸ランタン、チタンジルコニアム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニアム、希土類ドープ、ケイ酸塩、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項5 3 記載の方法。

【請求項5 5】前記ゲート誘電体が2つ以上の層から構成される、請求項5 3 記載の方法。

【請求項5 6】前記ゲート電極が、ポリシリコン、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr、Ni、Pt、Be、Ir、Te、Re、Rh、W、Mo、Cr、Fe、Pd、Au、Rh、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項5 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は付着方法に関し、特に、化学蒸着(CVD: chemical vapor deposition)及び原子層付着(ALD: atomic layer deposition)

プロセスにおいて有用な前駆原料混合物に関する。本発明はまた、本発明の前駆原料混合物から付着される少なくとも1つの膜、層または被覆を含む電子素子を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】性能を改善するために半導体素子の寸法が縮小すると、膜厚をより薄く均一な寸法に管理する必要性が増加する。寸法が縮小すると、厚さの均一性は、隣接素子とのオーバラップを最小化するために重要である。均一性の改善は、浅ソース/ドレイン拡散(0.25 μm)を利用する現行技術において重要である。浅い拡散は、酸化物を通じて打込みにより獲得されるので、その酸化物の厚さの不均一性は、不均一なソース/ドレイン拡散深さを生じ、素子性能を劣化させる。厚さの均一性の改善はまた、エッチングの間に、膜の均一性に直接依存するオーバエッチングを最小化するために重要である。

【0003】半導体アプリケーションにおいて、CVD

またはALDにより付着されるほとんどの膜は、キャリア・ガスを生の(すなわち溶媒の無い)前駆物質を通じて高温で泡立てる從来のバブラー(bubbler)技術を用いて成長され、この場合、均一な前駆フラックスを膜に巡らせるためには、前駆物質の蒸気圧が一定であることが望まれる。しかしながら、蒸気圧は温度に直接関係するので、從来のバブル技術は、ランの間またはランとランの間に、バブル温度を最小変化に維持することを要求されるという欠点を有する。前駆フラックスの変動は、膜成長速度の変化につながることが知られている。個体化物質は、時間の経過に伴い焼結し、表面領域を変化させることが知られており、ランとランの間の膜成長速度の不均一を生じる。焼結は液体前駆物質にとっては問題でないが、時間の経過につれ、液体前駆物質は、それに課せられる熱サイクル及び熱負荷により劣化し得る。更に、高温では、分解プロセスが加速される。從来のバブル内の気化の間の前駆物質の高温、並びに熱サイクルは、時間の経過に伴う、前駆物質の早期劣化に寄与する。前駆物質は配位子再配列、クラスタ形成または酸化により、それらの化学状態を変化させる。前駆物質は、前駆物質を通じて気泡化される浄化不十分なキャリア・ガスや、空気漏れ、またはバブル壁上で吸収される水及び酸素を通じて、バブル内に不用意に導入され得る水または酸素と反応する。

【0004】從来のバブル技術において一般に使用され、前述の不都合を被る前駆物質の例には、水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、リン化物、硝酸塩、ハロゲン化物、アルコキシド、シロキシド及びシリルが含まれる。アルキルアミン・アランなどの熱的に不安定な水素化物は、CVD及びALDにとって特に魅力的である。なぜなら、それらの高反応性は通常、低い熱処理温

度に通じて不純物混入を低減するからである。残念ながら、アルキルアミン・アランは保存、移送及び気化の間に周知のように不安定であり、その結果、膜の再現性は悪い。トリメチルアミン・アラン、トリエチルアミン・アラン、及びジエチルメチルアミン・アランなどのアルキルアミン・アランは、保存の間、及びCVD反応炉への移送の間に40°C以上で分解することが知られている。前駆物質を室温以下で保存し、分解を最小化するためにには、注意が必要である。従って、移送及び気化温度は、前駆物質の熱分解により制限される（例えば、Dario M. Frigo及びGerbrand J. M. van Eijdenによる“Chemistry of Materials”，1994, 6, 190-195、並びにC. E. C. Bryssou及びC. W. Pittによる“Applied Physics A Materials Science and Processing”，vol. 65, 1997, 469-475を参照）。

【0005】熱的に不安定な前駆物質の別の例には、(シクロベンタジエン)Cu(PEt₃)などのCu(I)化合物があり、これは70°C程度の低い温度で、PEt₃を失い分解することが知られている。他の例には、トリメチルインジウム及びトリエチルインジウムなどのアルキルがある。トリエチルインジウムは液体であり、バブラーにおいて室温で分解することが知られている。トリメチルインジウムは室温では固体であり、時間の経過に伴い、有効蒸気圧の変化が観測され、成長結果の望ましくない不均一性及び非再現性を生じる（G. B. Stringfellowによる“Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice”，San Diego, CA: Academic Press, 1989を参照）。

【0006】他の例にはアルコキシドが含まれ、これは時間の経過に伴う配位子再配列、加水分解、オリゴメリゼーション、環形成、クラスタ形成及び酸化により、化学状態を変えることが知られている。従来のバブラー技術で遭遇する高温において、これらの分解プロセスは加速される。更にアルコキシドは、特に水及び酸素不純物に敏感であり、これらは前駆物質を通じて気泡化される浄化不十分なキャリア・ガスや、空気漏れ、またはバブラー壁上で吸収される水及び酸素を通じてバブラー内に不用意に導入され得る。加水分解反応が発生し得、これらの反応が、従来のバブラー技術において一般に遭遇する高温において加速される。アルコキシドはまた、時間と共に相互変化する多くの異性体形態で存在し得、その結果、可変の蒸気圧を生じる。例えば、アルミニウム・イソブロボキシドは、異性体間のゆっくりした相互変化速度により、多数の異性体形態で存在する。これらの異性体の蒸気圧は大きく変化するため、この化合物から成長されるAl_xO_yの付着速度を、従来のバブラー技術を用いて制御することを困難にする（R. G. Gordon, K. Kramer, X. LiuによるMRS Symp Proc. Vol. 446, 1997, p. 383を参照）。

【0007】他の例には、アルコキシドと同様に振る舞

うアミドがあり、これは配位子再配列、加水分解、酸化、オリゴメリゼーション、及び環形成の傾向があり、幾つかの相互変化可能な異性体形態で存在し、時間の経過に伴い、再現不能な蒸気圧を生成する。他の例には、硝酸チタン、硝酸ジルコニウム及び硝酸ガリウムなどの無水金属硝酸塩が含まれる。これらの錯体は空気及び水に敏感であり、約100°Cの温度で分解することが知られている。VO(No₃)₃及びCrO₃(No₃)₃などのが金属オキソ硝酸塩は、空気及び水に敏感であることに加え、光に敏感であり0°Cで保存されるべきである。これについては、例えば、D. G. Colombo, D. C. Gilmore, V. G. Young, S. A. Campbell及びW. L. Gladfelterによる“Chemical Vapor Deposition”, 1998, 4, No. 6, 1998, p. 220で開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】CVD成長のために、溶液内に溶解された前駆物質を含むβジケトネートを使用することについては、既に述べられている。米国特許第5204314号、同第5225561号、同第5220012号、同第5453494号、及び同第5919522号は、少なくとも1個のβジケトネート配位子またはβジケトネート誘導体に結合されるCa、SrまたはBaを成長させる方法について開示している。米国特許第5555154号は、テトラヒドロフラン内にPb、Zr及びTiジビパイルメタネートを含む溶液を使用する場合の化学蒸着によるPbZrTiO₃の成長について開示している。米国特許第5677002号及び同第5679815号は、少なくとも1個のβジケトネート配位子またはβジケトネート誘導体に結合されるNb及びTiの溶液を用いて、膜を含むタンタル及びニオブを成長させる方法について開示する。米国特許第5698022号は、ランタン二金属/リン酸化物膜の化学蒸着に有用な前駆物質組成を教示しており、これは溶媒内のランタン二金属βジケトネート及びリン含有配位子から成る前駆化合物を含む。米国特許第5783716号は、少なくとも1個のβジケトネート配位子またはβジケトネート誘導体に結合されるPt錯体を含む溶液を用いて、CVDによりPtを成長させる方法について開示する。米国特許第5820664号は、化学蒸着に有用な金属原料試薬溶液について開示しており、これは少なくとも1個のβジケトネート配位子またはβジケトネート誘導体に配位結合される金属を含む金属配位錯体を含む。米国特許第5900279号は、錯体の配位子の1つ内に溶解されるβジケトネート含有前駆物質から成る溶液を開示する。米国特許第5916359号は、2つの異なるC_n-C_m、アルカンと、グリム・ベースの溶媒またはボリミンの3成分溶液内に溶解される、Sr、Bi、Taのβジケトネート含有前駆物質を含む前駆物質組成を用いて、CVDによりSrBi_xTa_yO_zを成

長させる方法を開示する。米国特許第5980983号は、金属含有膜の付着のために、金属 β -ジケトネートの混合物の使用を開示する。 β -ジケトネート前駆物質の様々な開示にも関わらず、 β -ジケトネート含有前駆物質は、錯体分解経路を有することが知られており、それにより相当量の炭素または他の不要な不純物が結果の膜に組み込まれる。

【0009】米国特許第5900279号は、CVDにとって有用な溶液を教示しており、これは基本的に金属有機化合物の配位子から成る液体に追加される金属有機化合物を含む。例えば、M(β -ジケトネート)を β -ジケトン内で溶解する。この引例は、膜形成のための前駆物質の分解の間に過剰な配位子が存在する欠点を被る。配位子溶媒は、前駆物質及び前駆物質分解フラグメントと同一の分解経路を取る傾向があり、従って、気相でのまたは膜表面での前駆物質の分解を妨げる。気化された前駆物質、部分的に分解された前駆物質、気化された配位子溶剤、及びその分解副産物との間の気相反応が発生し得、前駆物質の揮発性の低下、気化器及び反応炉内での微粒子形成、及び結果的に再現不能な成長速度を生じ得る。

【0010】従来の付着プロセスに関する欠点を燃み、付着プロセスを継続的に開発する必要性があり、様々な電子素子において使用される薄く付着された層または膜を形成するために、新たに改善された前駆原料混合物を使用することが望ましい。

【0011】本発明は、CVD及びALDアプリケーションにとって有用な前駆原料混合物、本発明の前駆原料混合物を用いて、膜(同様に層、被覆及び多層)を成長させる方法、及び、本発明により付着された膜を組み込む電子素子を形成する方法に関する。本発明により形成される好適な電子素子には、トランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザー、配線構造、相互接続構造、または本発明の膜が組み込まれる任意の他の構造が含まれる。

【0012】

【課題を解決するための手段】特に、本発明の前駆原料混合物は、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素から成る少なくとも1つの前駆物質を含み、これに水素化物、アルキル、アルケニル、カルボニル、アミド、イミド、ヒドロジド、リン化物、二トロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループか

ら選択される、少なくとも1個の配位子が結合される。配位子は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される不活性液体内に溶解、乳化または浮遊される。前駆原料混合物は溶液、エマルジョン(乳濁液)またはサスペンション(懸濁液)であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。

【0013】本発明はまた、本発明の前駆原料混合物を用いて、基板上に膜を成長させるCVDまたはALD法に関する。膜形成方法は、前駆原料混合物内の前駆物質を気化するステップと、気化された前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む。この点に鑑み、不活性液が前駆物質と一緒に気化されても、気化されなくてもよい。1実施例では、不活性液が前駆物質と一緒に気化される。本発明の別の実施例では、不活性液は気化されず、反応炉から液体の形態で転送される。

【0014】本発明の別の態様は、本方法により付着される1つ以上の層を組み込む多層構造の形成に関する。

【0015】更に本発明の別の態様は、少なくとも1つの構成要素が本発明の前駆原料混合物から導出される、複合要素膜(multicomponent film)の形成に関する。

【0016】更に本発明の別の態様には、次のものが含まれる。すなわち、本方法により付着される膜を組み込む電子構造の形成。図1に示されるように、本方法により付着される膜を組み込み、單一基板上に形成されるn型電界効果トランジスタ(NFET)及びp型電界効果トランジスタ(PFET)の両方を含む、相補型金属酸化膜半導体(CMOS)集積回路論理素子の形成。図2に示されるように、本方法により付着される膜を組み込む集積回路コンデンサーの形成。図4に示されるように、本方法により付着される膜を組み込む集積回路配線構造の形成。

【0017】

【発明の実施の形態】前述のように、本発明はCVDまたはALDに有用な前駆原料混合物に関し、この混合物は、I) 本発明の少なくとも1個の前駆物質と、II) 不活性液を含む。

【0018】前駆物質は、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素を

50 P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素を

含む任意の化合物として定義され、これに水素化物(H)、アルキル(CR₁)、アルケニル(CRCR₁)、シクロアルケニル、アリール、アルキン(CC₁R)、カルボニル(CO)、アミド(NR₂)、イミド(NR)、ヒドラジド(NRNR₁)、リン化物(P₂R₁)、ニトロシル(NO)、ニトリル(NO₂)、硝酸塩(NO₃)、ニトリル(RCN)、イソニトリル(RNC)、ハロゲン化物(F、Cl、BrまたはI)、アジド(N₃)、アルコキシ(OR)、シロキシ(OSiR₁)、シリル(SiR₁)、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、少なくとも1個の配位子が結合される。そして、気化器に送られると、前駆物質が容易に気体に変換される。配位子のハロゲン化誘導体は、F、Cl、Br及びIを含むグループから選択されるハロゲンによる、H置換基の置換として定義される。配位子のスルホン化誘導体は、SによるO置換基の置換として定義される。配位子のケイ化誘導体は、SiによるC置換基の置換として定義される。

[0019] 本発明の前駆物質の一般化成式は、次のように表される。

[数式3] MR₁, R¹, A₁

[0020] ここでMは、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、R¹及びR¹は、水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、イソニトリル、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される。同一のまたは異なる配位子である。また、A₁は任意の配位的に結合または会合される配位子であり、ホスフィン(R₁P)、亜リン酸塩((RO)₂P)、アミン(R₁N)、アルシン(R₁As)、スチビン(R₁S₂b)、エーテル(R₁O)、硫化物(R₁S)、ニトリル(RCN)、イソニトリル(RNC)、アルケン、ヒドランジ、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール(ROH)、ホスフィン酸化物(R₁PO)、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン、及び水を含むグループから選択される。また、x≥1、y+x=yは元素Mの原子価であり、y≥0、及びz≥0である。

[0021] 本発明の好適な前駆物質は、容易に気化される化合物である。特に、好適な前駆物質は、ジメチ

ルー、ジエチルー、またはジイソブチルーB、Al、G、A、In、AsまたはSb水素化物；Me₂AlH(NEtMe₂)；第3ブチルアルシン；(Me₂N)AlH₂；(EtMe₂N)AlH₂；(Et₂N)AlH₂；CpWH₄；Cp₂MoH₄；トリメチルー、トリエチルー、トリイソブチルー、トリnプロピルー、トリイソブチルー、トリnブチルー、トリネオベンチルー、またはエチルジメチルーB、Al、Ga、In、AsまたはSb；テトラメチルー、テトラエチルー、テトラフェニルー、またはテトラnブチル-Si、Ge、SnまたはPb；ジメチルー、ジエチルー、またはジイソブチルーB、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp₂、アミド、ジメチルアミドまたはアジド；トリエチルー、トリイソブチルー、トリnプロピルー、トリイソブチルー、トリnブチルー、またはエチルジメチルーB、Al、Ga、In、AsまたはSbトリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン；ジメチルまたはジエチル-Zn、CdまたはHg；(ネオペンチル), Cr : Et₂Pb (ネオペントキシ)；Cp₂Me₂Zr；(MeNC), PtMe₂; Cp₂Ir(C₆H₅)；ビスCp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、MgまたはCr；ビスエチルベンゼン；ビスベンゼン-Co、MoまたはCr；トリフェニル-Bi、SbまたはAs；トリビニルボロン；トリスCp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLu；トリスアリルイリジウム；Cp₂Cr(CO)；Cp₂ZrMe₂；Cp₂CuPEt₂；Et₂CpCuPEt₂；Cp₂Pin；Cp₂Ir (シクロオクタジエン)；Cp₂Pd (アリル)；Cp₂GaMe₂；Cp₂GaEt₂；(シクロヘキサジエン)FeCO₃；(シクロオクタテトラエン)FeCO₃；エチルフェロセン；Cp₂Mn(CO)；(シクロヘプタトリエン)Mo(CO)；NdCp₂；SmCp₂；ScCp₂；TbCp₂；TlCp₂；TmCp₂；Cp₂WH₄；(メシレーン)W(CO)；Cp₂Re(CO)；Cp₂Rh(CO)；Ir₂(アリル)；Pt₂(アリル)；Cp₂Ir (シクロオクタネジオン)；[Ir₂(OMe)(シクロオクタネジオン)]；Ru(シクロオクタネジオン)(アリル)；Ru₂CO₁₂；Fe(CO)；Co₂(CO)；Ru(CO)；(1,3-シクロヘキサジエン)；Os₂CO₁₂；Cr(CO)；Cp₂Co(CO)；Mn₂(CO)；Cp₂Mn(CO)；Mo(CO)；Ni(CO)；Re₂(CO)；Cp₂Re(CO)；Cp₂Rh(CO)；Ru₂(CO)；W(CO)；Cp₂V(CO)；CF₃Co(CO)；Pt(CO)；(シクロオクタネジオン)；Ir₂(CO)；(シクロオクタネジオン)；(CO)；Fe[P(OC₂H₅)₃]；(CO)；Fe[N(CH₃)₃]；CoNO₂

(CO), ; プトキシ、OCH(CF₃), , OCMe, (CF₃), , OCMe(CF₃), , OSi(CH₃)₃, OC(CH₂), , OC(SiMe₃), , またはOC(CF₃), , Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Cu, Ag, Au, HgまたはTi; テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロポキシ、テトラブトキシ、テトラブトキシ、テトライソブトキシ、テトラ第3ブトキシ、テトラOC(CH₃)₃, テトラOCMe, (CF₃), , テトラOC(CF₃), , テトラOC(H₃), , テトラOC(SiMe₃), , テトラOC(CF₃), , またはテトラOSi(CH₃), Si, Ge, Sn, Pb, Ti, ZrまたはHf; VO(イソプロポキシ), トリイソプロポキシ、トリ第2ブトキシ、トリnブトキシ、トリイソブトキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、(OCH(CF₃)), , (OCMe, (CF₃)), , (OC(CF₃)), , (OC(SiMe₃)), , (OC(CF₃)), , または(OSi(CH₃)), , B, Al, Ga, In, P, AsまたはSb; Et, Pb(イソプロポキシ); (第3ブトキシ)CuPMes; テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチルアミノ)Ti, Zr, Hf, Si, Ge, SnまたはPb; ジエチルアミノジエチルアルシン; ジエチルアミノアルシン塩化物; ビスマジチルアミノアルシン塩化物; Me, Zn(トリエチルアミノ); ジエチルアミノジメチルスタンナン; トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン; トリス(ジメチルアミノ)アンモニウム; トリス(ジメチルアミノ)アルシン; トリス(ジメチルアミノ)スチビン; トリスビス(トリメチルシリル)エルビウムアミド; ピス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジアミノ)アルミニウム; (CO), F[N(CH₃)₃], , Li, NまたはKN(SiMe₃); ベンタジメチルアミノタンタル; ジエチルアミノジメチルズ; ヘキサジメチルアミノジタングステン; トリジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)チタン; CpCu(トリフェニルホスフィン); (第3ブトキシ)CuPMes; Pt(PF₃), , Ni(PF₃), , Cr(PF₃), , (Et₂P), Mo(CO), , Ir(PF₃), , Ti(NO₃), , Zr(NO₃), , Hf(NO₃), , Si(CH₃), (NO₃), RuNO(NO₃), 硝酸ガリウム; Sn(NO₃), , Co(NO₃), , VO(NO₃), , CrO(NO₃), , TiCl₄, HfCl₄, ZrCl₄, InCl₄, ZnCl₄, AlCl₃, SiCl₄, GaCl₃, SnCl₄, CoCl₃; メチル、ジエチル、またはジイソブチルAl, B, Ge, SiまたはAs; Hgアラゴナイト; N(SiMe₃), , Li, NaまたはK; B(CH₃SiMe₃), , (Me₂Si), N, -B, Al, GaまたはIn; (Me₂SiCH₃), -Ti, ZrまたはHf; (Me₂Si), N, -Zn, CdまたはHgである。

る。ここでCpはシクロヘキサンジエニルまたは代替シクロヘキサンジエニルであり、メチル、エチル、イソプロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

【0022】不活性液は、本発明の前駆物質の保存及び気化の間に、前駆物質と接触するとき、分解しない任意の液体として定義される。より詳細には、前駆原料混合物内で使用される不活性液は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、エノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコン油、二トロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C₁-C₁₂アルカンから構成される。ここで“基本的に構成される”とは、本発明では、容量で70%乃至100%として定義される。任意の添加剤が存在し得るが、添加剤は容量で不活性液の3.0%程度を占めるに過ぎない。

【0023】不活性液の選択は、次の基準にもとづく。すなわち、前駆物質と接触するとき、または前駆物質の気化の間に分解しないような、十分な不活性を有することであり、それにより反応炉の高温域を通過するときに、成長する膜表面に不利に吸着することなく、結果の膜内に不要な不純物を導入しない。

【0024】本発明の前駆原料混合物は、溶液、エマルション(乳濁液)またはサスペンション(懸濁液)であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。

【0025】本発明の前駆原料混合物は、任意のCVDまたはALDプロセスにおいて、現在使用されている任意の配達手段と共に使用され得る。従って、本発明は特定のCVDまたはALD装置に、または任意の配達システムに限定されるものではない。化学蒸着(CVD)は、反応炉への複数の試薬の同時導入として定義される。一方、原子層接着(ALD)は、反応炉への複数の試薬の順次導入として定義され、例えば、原子層エビタキシ、デジタル化蒸着、バルス化蒸着、及び他の類似の方法が含まれる。

【0026】本発明によれば、任意のCVDまたはALDプロセスにおいて、本発明の前駆原料混合物を用いて、基板上に膜が形成される。膜は、前駆原料混合物内の前駆物質を気化し、その後、気化した前駆物質の成分を基板上に付着することにより形成される。この点に関して、不活性液が前駆物質と一緒に気化されても、気化されなくてよい。本発明の実施例では、不活性液が前駆物質と一緒に気化される。別の実施例では、不活性液は気化されず、反応炉から液体の形態で転送される。

50 【0027】膜の形成に加え、前駆原料混合物は、本発

明の1つ以上の膜層を組み込む多層構造の形成において、或いは、少なくとも1つの構成要素が本方法の前駆原料混合物から導出される複合要素膜(multicomponent film)の形成において使用される。

【0028】また、本発明の前駆原料混合物は、本方法により付着された膜を組み込む構造、すなわち電子素子構造の形成において使用される。用語“電子素子構造”は、本発明では、トランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、パリスター、スイッチ、発光ダイオード、レーザー、配線構造、及び相互接続構造を意味するために使用される。

【0029】更に、前駆原料混合物は、補相型金属酸化膜半導体(CMOS)集積回路論理素子の形成において使用される。より詳細には、本発明は、單一基板上に形成されるn型電界効果トランジスタ(NFET)及びp型電界効果トランジスタ(PFET)の両方を含む、CMOS集積回路の形成に関する。図1に示されるように、NFET素子1が基板1のp型導電性領域13上に形成され、ゲート誘電体15上に形成されるゲート電極14と、ゲート電極14の横方向の両側に形成される1対のn型ソース/ドレイン領域16とを含む。同様に、PFET素子17が基板1のn型導電性領域18上に形成され、ゲート誘電体15上に形成されるゲート電極19と、ゲート電極19の両側の側面に沿って形成される1対のp型ソース/ドレイン領域20とを含む。NFET及びPFET素子は、浅トレンチ分離21及びスペーサ22により分離される。本発明のこの点に関して、ゲート電極14、ゲート電極19、ゲート誘電体15、及びスペーサ22を含むトランジスタ構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

【0030】本発明の前駆原料混合物はまた、集積回路コンデンサの形成に使用される。図2に示されるように、典型的なコンデンサは、基板30上に、パリア32と一緒に形成され、ブラグ31によりトランジスタに接続される。コンデンサは、底部電極33、(強誘電性または非強誘電性)誘電体34、及び頂部電極35を含む。本発明のこの点に関し、ブラグ31、パリア32、底部電極33、誘電体34、及び頂部電極35を含むコンデンサ構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。コンデンサはスタッカまたはトレンチで得る。

【0031】前駆原料混合物はまた、集積回路配線構造の形成において使用される。図3に示されるように、典型的な配線構造は、トレンチ41及びバイア42を誘電体層43内にエッティングすることにより形成される。誘電体層43の下には、記録層の金属薄膜配線44及び誘電体層45が存在する。図4では、トレンチ及びバイアが、パリア材料46及び配線金属47により充填されている。本発明のこの点に関し、誘電体層43及び45、金属薄膜配線44、パリア材料46、及び記録金属47

を含む配線構造構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

【0032】2重マシン構造のエッティング・フィーチャを共形被覆するパリア層も、本発明の前駆原料混合物を用いて形成される。

【0033】前記の説明は本発明の総括的な説明であり、以下では本発明の特定の詳細について述べることにする。

【0034】水素化物含有化合物のための前駆原料混合物：水素化物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

1) MR¹, R², A_x

ここでMはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはB、Al、Ga、In、As、Sb、Si、Ge、Sn、Pb、Zn、Cd及びHgである。また、R¹は水素化物であり、R²は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボルニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リノン化物、ニトロシリル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrite)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R¹及びR²は同一の配位子であっても、そうでなくともよい。Aは任意の配位結合される配位子であり、ホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、無機化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、水素素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される。また、x≥1、y≥0、及びz≥0であり、x+y=元素Mの原子価である。

【0035】(1) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、二トロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C₁-C₁₁アルカンから構成される。

【0036】(1) 任意添加剤

保存または加熱の間に分解する傾向のある不安的な水素化物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するためには、追加の非水素化物配位子が混合物に追加されてもよ

い。水素化物含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スピニン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0037】少なくとも1つの水素化物含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-*B*、*A*、*G* *a*、*I*、*N*、*A*またはSb水素化物；第3ブチルアルシン；*CpWH*または*CpMoH*が含まれ、これらは基本的に、*C₁-C₁*アルカン液から成る液体内に溶解、乳化または浮遊される。他の好適な前駆原料混合物は、少なくとも1つの水素化物含有化合物から成り、これは*MeAlH* (*NeMe*)；(*Me,N*) *A1H*；(*EtMe,N*) *A1H*または(*t,N*) *A1H*などを含み、これらが選択的にアミンを追加された（但しこれは容量で不活性液の30%以下）、基本的に*C₁-C₁*アルカン液から成る液体内に乳化または浮遊される。

【0038】アルキル含有化合物のための前駆原料混合物：アルキル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

1) *MR¹, R¹, A_i*

ここで*M*は*L*、*Na*、*K*、*Rb*、*Cs*、*Fr*、*Be*、*Ti*、*Zr*、*Hf*、*V*、*Nb*、*Ta*、*Cr*、*Mo*、*W*、*Mn*、*Re*、*Fe*、*Ru*、*Os*、*Co*、*Rh*、*Ir*、*N*、*Pd*、*Cu*、*Ag*、*Au*、*Zn*、*Cd*、*Hg*、*B*、*A1*、*Ga*、*In*、*Tl*、*S1*、*Ge*、*Sn*、*Pb*、*A*、*S*、*Sb*及び*Bi*を含むグループから選択される元素であり、好適には*B*、*A1*、*Ga*、*In*、*As*、*Sb*、*I*、*Ge*、*Sn*、*Pb*、*Zn*、*Cd*及び*Hg*である。また、*R¹*は*C₁-C₁*アルキル、または*C₄-C₁*シクロアルキルであり、*R¹*は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドログリド、リン化物、ニトロシリル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、*R¹*及び*R¹*は同一の配位子であっても、そうでなくともよい。*A_i*はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スピニン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、*x*≥1、*y*≥0、及び*z*≥0であり、*x+y*=元素*M*の原子価である。

【0039】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、*C₁-C₁*アルカンから構成される。

【0040】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安的なアルキル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルキル配位子が混合物に追加され得てもよい。アルキル含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スピニン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0041】少なくとも1つのアルキル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、トリメチル-、トリエチル-、またはトリイソブチル-、トリ η プロピル-、トリイソブロピル-、トリ η ブチル-、トリネオベンチル-、またはエチルジメチル-*B*、*A1*、*Ga*、*In*、*As*またはSb；テトラメチル-、テトラエチル-、テトラフェニル-、またはテトラ η ブチル-*Si*、*Ge*、*Sn*またはPb；ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-*B*、*A1*、*Ga*、*In*、*As*またはSb水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、*Cp*、アミド、ジメチルアミドまたはアジド；トリエチル-、トリイソブチル-、トリ η ブロピル-、トリイソブロピル-、トリ η ブチル-、またはエチルジメチル-*B*、*A1*、*Ga*、*In*、*As*またはSbトリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン；ジメチルまたはジエチル Zn 、*Cd*または*Hg*；(*NeO*ベンチル)、*Cr*；*Et*、*Pb*(*NeO*ベントキシ)；*Cp*、*Me*、*Zr*；(*MeN* *C*)；*PtMe*；または*CpIr(C₆H₅)*が含まれる。ここで*Cp*はシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、*C₁-C₁*アルカン液内に溶

解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソブロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。他の好適な前駆原料混合物は、少なくとも1つのアルキル含有化合物から成り、これは選択的にメタンまたはエタンを追加された（但しこれらは容量で不活性液の30%以下）、基本的にC₁～C₄アルカン液から成る液体内に乳化または浮遊されるトリメチルまたはトリエチルなどを含む。

【0042】アルケニル含有化合物のための前駆原料混合物：アルケニル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

1) MR₁～R₂, A,

ここでMはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはBi、As、Cr、Zr、Cu、Co、In、Ir、Fe、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Os、Ru、TlまたはWである。また、R₁はC₁～C₄アルケニル、C₁～C₄シクロアルケニル、またはC₁～C₄アリールであり、R₁は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドログラン、リン化合物、ニトロシリル、ニトロリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R₁及びR₂は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドログラン、ビリジン、空素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、x≥1、y≥0、及びz≥0であり、x+y=y=元素Mの原子価である。

【0043】(1) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C₁～C₄アルカンから構成される。

【0044】(1) (1) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安的なアルケニル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルケニル配位子が混合物に追加されてもよい。アルケニル含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0045】少なくとも1つのアルケニル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物は、ビスCp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、MgまたはCr；ビスエチルベンゼン-、ビスベンゼン-Co、MoまたはCr；トリエチルベンゼン-、ビスベンゼン-Co、MoまたはCr；トリエチル-Bi、SbまたはAs；トリビニルボロン；トリスCp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLu；テトラCpTh、Pa、V、Np、PuまたはAm；トリスアリルイリジウム；CpCr(CO)₃；Cp₂ZrMe₂；CpCuPEt₃；CpIn；CpIr(シクロオクタジエン)；CpPd(アリル)；CpGaMe₃；CpGaEt₃；(シクロヘキサジエン)FeCO₃；(シクロオクタテトラエン)FeCO₃；エチルフェロセン；CpMn(CO)₅；(シクロヘptaトリエン)Mo(CO)₅；NdCp₂；SmCp₂；ScCp₂；TbCp₂；T₁Cp₂；Cp₂WH₂；(メチシレン)W(CO)₅；CpRe(CO)₅；CpRh(CO)₅；Ir(アリル)；Pt(アリル)；CpIr(シクロオクタネオジオン)；[Ir(OMe)(シクロオクタネオジオン)]_n；及びR₁(シクロオクタネオジオン)；(アリル)；を含むグループから選択され、ここでCpはシクロベンタジエニルまたは代替シクロベンタジエニルであり、C₁～C₄アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソブロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

【0046】カルボニル含有化合物のための前駆原料混合物：カルボニル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

1) MR₁’R₂’, A,

ここでMはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、O

29

s, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, A g, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb及びB iを含むグループから選択される元素であり、好適にはRu, Fe, Co, Os, Cr, Mn, Mo, Ni, Re, Rh, W, PtまたはIrである。また、R'はカルボニルであり、R'は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハログン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハログン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R'及びR'は同一の配位子であっても、そうでなくともよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x + y =$ 元素Mの原子価である。

[0047] i i i 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハログン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの中合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C₁~C₄アルカンから構成される。

[0048] i i i 任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安的なカルボニル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加の非カルボニル配位子が混合物に追加されてもよい。カルボニル含有化合物の不安的なアグクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアグクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

[0049] 少なくとも1つのカルボニル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、R u,

30

CO₃; Fe(CO); Co(CO); Ru(CO); (1, 3-シクロヘキサジエン); Os, Os₂, Cr(CO); CpCo(CO); Mn(CO); CpMn(CO); (シクロヘptaトリエ) Mo(CO); Mo(CO); Ni(CO);

Re(CO); CpRe(CO); CpRh(CO); Ru(CO); W(CO); CpV(CO); CF₃Co(CO); Pt(CO); (シクロオクタネジオクタネジオ); Ir(CO); (シクロオクタネジオクタネジオ); (CO), Fe[P(OCH₃)₃]; (CO), F₃e[N(CH₃)₃] 及びCoNO(CO); が含まれる。ここでCpはシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、C₅-C₁アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソブロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

[0050] アルコキシ含有化合物のための前駆原料混合物：アルコキシ含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

1) MR'₁R'₂A₁

ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Ti、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びB_iを含むグループから選択される元素であり、好適にはB、Al、Ga、In、As、Sb、Si、Ge、T

I、ZrまたはHfである。また、R'はアルコキシまたはシロキシであり、R'は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハログン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハログン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R'及びR'は同一の配位子であっても、そうでなくともよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x + y =$ 元素Mの原子価である。

[0051] i i i 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、

エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、二トロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性波は基本的に、 $C_1 - C_{11}$ 、アルカンから構成される。

【0052】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なアルコキシ含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルコキシド配位子が混合物に追加されてもよい。アルコキシ含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0053】少なくとも1つのアルコキシ含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、ブトキシ、 $OCH_2(CF_3)_2$ 、 $OCH_2(CF_3)_3$ 、 $OCMe_2(CF_3)_2$ 、 $OCMe(CF_3)_3$ 、 $OSi(CH_3)_3$ 、 $OC(CH_3)_3$ 、 $OC(SiMe_3)_3$ 、または $OC(C_6F_5)_3$ 、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 F 、 r 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Hg または Tl ；テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソブロキシ、テトラ第3ブトキシ、テトライソブロキシ、テトラブトキシ、テトラ $OCH_2(CF_3)_2$ 、テトラ O M e $_2(CF_3)_2$ 、テトラ O $C(CH_3)_3$ 、テトラ O $C(SiMe_3)_3$ 、テトラ O $C(CF_3)_3$ 、またはテトラ $OSi(CH_3)_3$ 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Tl 、 Zr または Hf ； VO （イソプロボキシ）、トリイソブロボキシ、トリ第2ブトキシ、トリイソブロボキシ、トリイソブロボキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、トリ $OCH_2(CF_3)_2$ 、トリ $OCMe(CF_3)_2$ 、トリ $O(CH_3)_3$ 、トリ O $C(SiMe_3)_3$ 、トリ $O(CF_3)_3$ 、またはトリ $OSi(CH_3)_3$ 、 B 、 A_1 、 G_a 、 In 、 P 、 As または Sb ； Et 、 Pb （イソブロボキシド）または（第3ブトキシ） Cu PM e $_2$ が含まれ、これらが $C_1 - C_{11}$ 、アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0054】アミノ含有化合物のための前駆原料混合物：アミノ含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i) MR' , R^1 , A_1

ここでMは L_i 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 F 、 r 、 B 、

Tl 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 As 、 P 、 Sb 及び B_i を含むグループから選択される元素であり、好適には B 、 A_1 、 Ga 、 In 、 As 、 Sb 、 Si 、 Ge 、 S_n 、 Pd 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Ti 、 Zr または Hf である。また、 R' はアミノであり、 R^1 は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル（nitrily）、硝酸塩、二トリル（nitrile）、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 R' 及び R^1 は同一の配位子であっても、そうでなくともよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ である。り、 $x + y =$ 元素Mの原子価である。

【0055】ii) 不活性波

不活性波は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エスチル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、二トロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性波は基本的に、 $C_1 - C_{11}$ 、アルカンから構成される。

【0056】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なアミノ含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアミノ配位子が混合物に追加されてもよい。アミノ含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。アミノ含有化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性波の30%程度を占めるに過ぎない。

【0057】少なくとも1つのアミノ含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチルアミノ)Tl、Zr、Hf、Si、Ge、SnまたはPb；ジエチルアミノジエチルアルシン；ジエチルアミノアルシンニ塩化物；ビスマジメチルアミノアルシン塩化物；Me、Zn(トリエチルアミン)；ジエチルアミノジメチルスルタンナン；トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン；トリス(ジメチルアミノ)アンチモニ；トリス(ジメチルアミノ)アルシン；トリス(ジメチルアミノ)スチビン；トリスピス(トリメチルシリル)エルビウムアミド；ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエルチレンジアミノ)アルミニウム；(CO), Fe[N(C_H₃)₂]；Li、NaまたはKN(SiMe₃)；ベンタジメチルアミノンタル；ジエチルアミノジメチルスズ；ヘキサジメチルアミノジタングステン、またはトリスジメチルアミノ(トリメチルエルチレンジアミノ)チタンが含まれ、これらが追加のアミンと共に、C₆-C₁₁アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0058】リン化合物含有化合物のための前駆原料混合物：リン化合物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i) MR¹、(PR²)₃、A₁

ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Tl、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはCu、Ni、Pt、Ir、CrまたはMoである。また、R¹及びR²は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、二トロシル、二トリル(nitril)，硝酸塩、二トリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化鉄導体を含むグループから選択される配位子であり、R¹及びR²は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。A₁はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、空素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、x≥1、y≥0、及びz≥0であり、x+y=元素Mの原子価である。

【0059】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコー-

ル、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C₆-C₁₁アルカンから構成される。

【0060】iii) 任意添加剤

保存または調和の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なリン化合物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のリン化合物配位子が化合物に追加されてもよい。リン化合物含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが化合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が化合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0061】好適な前駆原料混合物は、CpCu(PEt₂)、CpCu(トリフェニルホスフィン)、(第3ブロキシ)CpPM₂、Pt(PF₃)₂、Ni(PF₃)₂、Cr(PF₃)₂、(Et₂P)Mo(CO)₂、またはIr(PF₃)₂から成る。ここでCpはシクロベントジエニルまたは代替シクロベンタジエニルから成り、過剰なホスフィンを含むC₆-C₁₁アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソブロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

【0062】硝酸塩含有化合物のための前駆原料混合物：硝酸塩含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のよう構成される。

i) MR¹、R²、A₁

ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Tl、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはTl、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、VまたはCrである。また、R¹は硝酸塩であり、R²は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジ

ド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸

35

塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R'及びR'は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x + y =$ 元素Mの原子価である。

【0063】 i (i) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、二トロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C₄ - C₁₁、アルカンから構成される。

【0064】 i (i) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的な硝酸塩含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加の配位子が混合物に追加されてもよい。硝酸塩含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加される場合、化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x + y =$ 元素Mの原子価である。

【0065】 6好適な前駆原料混合物は、Ti (N

O₄)_n、Zr (NO₃)_n、Hf (NO₃)_n、Si (CH₃)₄、(NO₃)_n、RuNO (NO₃)_n、硝酸ガリウム、Sn (NO₃)_n、Co (NO₃)_n、VO (NO₃)_n、またはCr O₃ (NO₃)_nからなり、これらがC₄ - C₁₁、アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0066】 ハロゲン化物含有化合物のための前駆原料混合物：ハロゲン化物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

1) MR', R', A,

ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、B

e、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、N

10

b、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはTi、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、VまたはCrである。また、R'はハロゲン化物であり、R'は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R'及びR'は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x + y =$ 元素Mの原子価である。

【0067】 11) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、二トロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C₄ - C₁₁、アルカンから構成される。

【0068】 11) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なハロゲン化物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のハロゲン化物含有化合物が混合物に追加されてもよい。ハロゲン化物含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0069】 6好適な前駆原料混合物は、TiCl₄、Z

nCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、AlCl₃、SiCl₄

50

、 GaCl_3 、 SnCl_4 、 CoCl_3 、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-A1、B、Ge、SiまたはAsハロゲン化物から成り、これらがC_n-C_mアルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0070】シリル含有化合物のための前駆原料混合物：シリル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

1) $\text{MR}^1, \text{R}^2, \text{A}$ ；

ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、N₁₀b、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはTi、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、VまたはCrである。また、R¹はシリルであり、R²は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R¹及びR²は同一の配位子であっても、そうでなくともよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、チスピニン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される。任意の配位結合される配位子である。また、x≥1、y≥0、及びz≥0であり、x+y=元素Mの原子価である。

【0071】i i) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオアシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C_n-C_mアルカンから構成される。

【0072】i i i) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なシリル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のシリル配位子が混合物に追加されてもよい。シリル含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加され

てもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、チスピニン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0073】好適な前駆原料混合物は、N(SiMe₃)₂、Li、NaまたはK；B(CH₃SiMe₃)₂；[(Me₂Si)₂N]；-B、Al、GaまたはIn；(Me₂SiCH₃)₂；-Ti、ZrまたはHf；[(Me₂Si)₂N]；-Zn、CdまたはHgから成り、これらがC_n-C_mアルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0074】以下の例は、本発明を例証するために、また本発明の幾つかの利点を実証するために提供されるものである。

【0075】例1：前駆原料混合物を使用する化学蒸着反応炉内の膜の付着

この例では、基板がCVDのための好適な反応炉内に配置され、2つの異なる前駆原料混合物を用いて、複合要素金属、酸化金属、窒化金属、またはケイ化金属Hf及びAl1含有膜が付着される。

【0076】ハフニウム含有前駆原料混合物は、1リットルのベンタン内に50gのテトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウムと1gのジメチルアミンを含む。アルミニウム含有前駆原料混合物は、1リットルのベンタン内に50gのトリメチルアミンと1gのトリメチルアミンを含む。この例では、前駆原料混合物は気化器内で気化され、蒸気がCVD反応炉内に導入される。前駆原料混合物は40°C乃至260°Cで、好適には40°C乃至180°Cで気化される。基板温度は約100°C乃至1200°Cであり、好適には200°C乃至700°Cである。金属膜を付着するために、水素、フォーミング・ガス、またはこれらの組み合わせなどの還元反応剤が導入される。好適な還元剤はフォーミング・ガスである。酸化金属膜を付着するためには、酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化水素、またはこれらの組み合わせなどの酸化剤が導入される。好適な酸化剤は酸素である。窒化金属を付着するためには、アンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第3ブチルアミン、またはこれらの組み合わせなどの窒化反応剤が導入される。好適な窒化反応剤はアンモニアである。ケイ化金属膜を付着するためには、シラン、ジシラン、クロロシラン、シリアルアミン、及びシリアルザンなどのケイ化剤が、前駆体蒸気と一緒にCVD反応炉内に導入され、還元剤が前駆体蒸気と一緒にCVD反応炉内に導入される。前駆原料混合物の蒸気及び反応剤が同時に、好適には別々の吸気口を通じて導入される。

40 50 【0077】前述の本方法は、2つ以上の異なる前駆原

料混合物、または2つ以上の前駆物質を含む前駆原料混合物を用いて、化学蒸着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。本方法はまた、複合要素膜の少なくとも1つの要素が前駆原料混合物から導出されるという条件下で、化学蒸着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。膜の他の要素は、従来のバーラ技術、または本発明に含まれない前駆原料を用いて付着されてもよい。前述の本方法はまた、1つの前駆物質だけを含む前駆原料混合物を用いて、化学蒸着により付着される任意の单一要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。

【0078】例2：不活性液が気化されない膜成長方法
この例では、不活性液が気化されず、CVDまたはALD反応炉から逸らされる。前駆原料混合物は前駆物質及び不活性液から成り、不活性液は前駆物質よりも高温で気化する。前駆原料混合物が気化器内に導入され、そこで前駆物質が気化される。不活性液は気化されないが、代わりに反応炉から液体の形態で逸らされる。

【0079】可能な装置構成の1つが、図30に示される。図30に示されるように、前記原料混合物はアンプルから気化器に送られる。前駆原料混合物内の前駆物質は気化器内で気化されるが、不活性液は気化されない。気化された前駆物質は反応炉内に移送される一方、気化されない不活性液は気化器から流出し、トラップ内に収集される。気化器の温度は不活性液の沸点よりも低く設定される。

【0080】好適な1方法は、90°Cに設定された気化器温度の下で、ジメチルエチルアミン・アラニン及びデカノン(沸点174°C)から成る前駆原料混合物を使用する。

【0081】前述の本方法は、気化器温度が前駆物質を揮発させるのに十分である一方、前駆原料混合物内の不活性液の沸点よりも低いという条件下で、化学蒸着または原子層付着により付着される、单一要素膜または複合要素膜の成長を含むように拡張される。

【0082】例3：前駆原料混合物を用いる、原子層付着(ALD)反応炉内における金属、酸化金属、または窒化金属の付着

この実施例では、基板がALD用の好適な反応炉、例えばマイクロケミストリ社から販売されるF-200反応炉内に配置され、2つの異なる前駆原料混合物を用いて、Zr及HFを含む複合要素金属膜、酸化金属膜、または窒化金属膜が付着される。ALDは、気化された前駆物質、反応剤、及びバージ・ガスを順次的に交互にパルス的に送り込むことにより、循環式に行われる。

【0083】ジルコニウム含有前駆原料混合物は、1リットルのベンターン内に50gの硝酸ジルコニウムを含

む。ハフニウム含有前駆原料混合物は、1リットルのベンターン内に50gの酸化第3ブトキシ・ハフニウムを含む。この例では、前駆原料混合物が気化器内で気化され、蒸気が反応炉内に循環式に導入される。金属膜を付着するために、水素、フォーミング・ガス、またはこれらの組み合わせなどの還元反応剤が導入される。好適な還元剤はフォーミング・ガスである。酸化金属膜を付着するために、酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化水素、またはこれらの組み合わせなどの酸化剤が導入される。好適な酸化剤は水である。窒化金属を付着するために、アンモニア、ヒドrazin、アジ化水素、第3ブチルアミン、またはこれらの組み合わせなどの窒化反応剤が導入される。好適な窒化反応剤はアンモニアである。

【0084】前駆原料混合物は40°C乃至260°Cで、好適には40°C乃至180°Cで気化される。基板温度は約100°C乃至約1200°Cであり、好適には150°C乃至500°Cである。前駆物質、反応剤、及び不活性バージ・ガス(N₂、Arまたは他の不活性ガス)が、反応炉内に次の順序でパルス的に送られる。

- 20 1) Hf含有前駆原料混合物の蒸気
- 2) 不活性バージ・ガス
- 3) 反応剤
- 4) 不活性バージ・ガス
- 5) Zr含有前駆原料混合物の蒸気
- 6) 不活性バージ・ガス
- 7) 反応剤
- 8) 不活性バージ・ガス

【0085】前駆物質及び反応剤パルス(それぞれ前記ステップ1、及びステップ3、7)は、0.1秒乃至1秒、好適には0.5秒間持続する。不活性ガス・バージ・パルス(ステップ2、4、6、8)は、0.2秒乃至5秒、好適には2秒間持続する。ステップ1乃至8の完了が1サイクルに相当し、1サイクルの完了により、ZrHf含有膜の約0.4乃至2単層、すなわち約0.1nmが付着される。この例では、付着されるZrHf含有膜の好適な厚さは、50nmであるので、500サイクルの前述のガス交換が行われる。

【0086】前述の本方法は、2つ以上の異なる前駆原料混合物、または2つ以上の前駆物質を含む前駆原料混合物を用いて、原子層付着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。本方法はまた、複合要素膜の少なくとも1つの要素が前駆原料混合物から導出されるという条件下で、原子層付着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。膜の他の要素は、従来のバーラ技術、または本発明に含まれない前駆原料を用いて付着されてもよい。前述の本方法はまた、1つの前駆物質だけを含む前駆原料混合物を用いて、原子層付着により付着される任意の单一要素金

膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。代替実例では、例2で前述したように、不活性液が気化されず、ALD反応炉から逸らされる。

【0087】例4：前駆原料混合物を用いる原子層着反応炉内のケイ化金属膜の付着

この例では、基板がALD用の好適な反応炉、例えばマイクロケミストリ社から販売されるF-200反応炉内に配置され、ケイ化コバルト膜が付着される。ALDは、気化された前駆物質、反応剤、及びバージ・ガスを順次に交互にパルス的に送り込むことにより、循環式に行われる。この例では、シランがケイ化剤として、また水素が反応剤として使用される。

【0088】コバルト含有前駆原料混合物は、1リットルのベンタジン内に50gのCo₂(CO)₈を含む。この例では、前駆原料混合物が気化器内で気化され、蒸気が反応炉内に循環式に導入される。

【0089】前駆原料混合物は40°C乃至260°Cで、好適には40°C乃至180°Cで気化される。基板温度は約100°C乃至約1200°Cであり、好適には200°C乃至800°Cである。前駆物質、反応剤、及び不活性バージ・ガス(N₂, Arまたは他の不活性ガス)が、反応炉内に次の順序でパルス的に送られる。

1) Co含有前駆原料混合物の蒸気

2) 不活性バージ・ガス

3) 水素

4) 不活性バージ・ガス

5) シラン

6) 不活性バージ・ガス

7) 水素

8) 不活性バージ・ガス

【0090】前駆物質及び反応剤パルス(それぞれ前記ステップ1、5及びステップ3、7)は、0.1秒乃至1秒、好適には0.5秒間持続する。不活性ガス・バージ・パルス(ステップ2、4、6、8)は、0.2秒乃至5秒、好適には2秒間持続する。ステップ1乃至8の完了が1サイクルに相当し、1サイクルの完了により、ケイ化コバルトの約0.4乃至2単層、すなわち約0.1nmが付着される。この例では、付着されるケイ化コバルト膜の好適な厚さは、500nmであるので、500サイクルの前述のガス交換が行われる。

【0091】前述の本方法は、原子層着着により付着されるCoSi_x、HfSi_x、NbSi_x、Pd_xSi_x、PtSi_x、TaSi_x、TiSi_x、VSi_x、WSi_x、ZrSi_xなどの任意のケイ化金属膜、及び任意の複合要素ケイ化金属の成長を含むように拡張され、原子層着着は、少なくとも1つの前駆原料混合物、水素または他の還元剤、及びシランまたは他のケイ化剤を順序に使用する。ケイ化剤にはシラン、ジシラン、クロロシラン、シリアルアミン、及びシリアルアゼンなどが含まれる。別の実

施例では、ケイ化剤が前駆原料混合物内に導入される。

【0092】例5：銅の付着
この例では、本方法が銅を付着するために使用される。銅含有前駆原料混合物は、1リットルのベンタジン内に100gのシクロペニタジエニル(Cu(PEt₃)₂)、及び1gのPEt₃を含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで60°Cで気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、水素などの還元剤が存在し、そこで100°C乃至300°Cに、好適には120°C乃至250°Cに過熱された基板上に銅膜が付着される。

【0093】例6：タンゲステンの付着

この例では、本方法がタンゲステンを付着するために使用される。前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に100gのヘキサカルボニル・タンゲステンを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで80°Cで気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、水素などの還元剤が存在し、そこで200°C乃至700°Cに、好適には600°Cに過熱された基板上にタンゲステン膜が付着される。

【0094】例7：窒化タンタルの付着

この例では、本方法が窒化タンタルを付着するために使用される。タンタル含有前駆原料混合物は、1リットルのベンタジン内に100gのベンタジメチルアミノタンタル、及び1gのジメチルアミノを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで60°Cで気化されて蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、アンモニアなどの窒化剤が存在し、そこで200°C乃至700°Cに、好適には500°Cに過熱された基板上に窒化タンタル膜が付着される。

【0095】例8：窒化インジウムの付着

この例では、本方法が窒化インジウムを付着するために使用される。インジウム含有前駆原料混合物は、1リットルのベンタジン内に100gのトリメチルインジウム、及び1gのジメチルエチルアミンを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで60°Cで気化されて蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、アンモニアなどの窒化剤が存在し、そこで100°C乃至700°Cに、好適には300°Cに過熱された基板上に窒化インジウム膜が付着される。

【0096】例9：ケイ酸ジルコニウムの付着

この例では、本方法がケイ酸ジルコニウムを付着するために使用される。前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に100gの酸化第3ブトキシ・ジルコニウムを含む。第2の前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に100gのテトラエトキシシランを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで80°Cで気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、酸素などの酸化剤が存在し、そこで200°C乃至700°Cに、好適には500°Cに過熱された基板上にケイ

酸ジルコニウム膜が付着される。

[0097] 例10：トランジスタのA₁O_xゲート誘電体の形成

この例では、図1に示されるように、本方法がP F E T及びN F E Tのゲート誘電体層15を形成するA₁O_xを付着するために使用される。パターン化構造を含むシリコン・ウエハ基板が使用される。基板の選択領域が、トランジスタのサイト間に配置される浅トレンチ分離(STT)酸化物を含み、他の領域がフィールド酸化物を含み、裸S1の選択領域がトランジスタが配置される領域内において露出される。次に、基板が好適なモジュール式クラスター・ツール内に配置され、真空を破壊することなく、裸S1の表面が処理されて原位置にS1O_xN_x層が形成され、その後、本発明のC V Dプロセスにより、A₁O_x層が1 nm乃至100 nmの厚さに付着される。次に、ウエハがモジュール式クラスター・ツールの第2のモジュールに移送され、そこで真空を破壊することなく、ゲート電極がA₁O_x上に付着される。

[0098] 本方法によるA₁O_xの付着のために、前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に10.3 gのジメチルエチルアミン・アラン及び10.0 gのジメチルエチルアミンを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで80°Cで気化されて、蒸気がクラスター・ツールの化学蒸着モジュールに移送される。モジュール内には、酸素・オゾン、N₂O、水、またはこれらの混合物などの酸化剤が存在し、そこでA₁O_x膜が200°Cで付着される。

[0099] 例11：トランジスタのZrO_xゲート誘電体の形成

この例では、図1に示されるように、本方法がP F E T及びN F E Tのゲート誘電体層15を形成するZrO_xを付着するために使用される。パターン化構造を含むシリコン・ウエハ基板が使用される。基板の選択領域が、トランジスタのサイト間に配置される浅トレンチ分離(STT)酸化物を含み、裸S1の選択領域がトランジスタが配置される領域内において露出される。次に、基板が好適なモジュール式クラスター・ツール内に配置され、真空を破壊することなく、裸S1の表面が処理されて、原位置にS1O_xN_x層が形成され、その後、本発明のC V DプロセスによりZrO_x層が1 nm乃至100 nmの厚さに付着される。次に、ウエハがモジュール式クラスター・ツールの第2のモジュールに移送され、そこで真空を破壊することなく、ゲート電極がZrO_x上に付着される。

[0100] 本方法によるZrO_xの付着のために、前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に100 gの酸化第3ブトキシ・ジルコニアを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで80°Cで気化されて、蒸気がクラスター・ツールの化学蒸着モジュールに移送される。モジュール内には、酸素、オゾン、N₂O、水、ま

10

たはこれらの混合物などの酸化剤が存在し、そこでZrO_x膜が400°Cで付着される。

[0101] 例12：トランジスタのゲート誘電体の形成

この例では、本方法がトランジスタのゲート誘電体を付着するために使用される。図4に示されるように、トランジスタ素子は導電性領域51上に形成され、ゲート誘電体53上に形成されるゲート電極52と、ゲート電極52の両側に形成される1対のn型ソース/ドレイン領域54とを含む。ゲート誘電体53は、本方法により付着され、異なる材料のドープまたは非ドープ混合物、層、またはこれららの組み合わせから構成される。ゲート誘電体53の任意の上層57は、ドーパント拡散障壁として作用し、ゲート電極52の付着の間に、構造を安定化させる。ゲート誘電体53の任意の下層55は、電子障壁層として、または下側のシリコンの酸化を防止する層として作用するか、両方の役割を果たす。ゲート誘電体53の中間層56は、高いKを有する誘電体層である。

20

[0102] 好適な下層55は、SiO₂、SiO_xN_x、Si₃N₄などの誘電材から成り、シリコン基板の酸化または窒化により用意されるか、別々に付着される。他の好適な下層材料には、酸化金属や金属ケイ酸塩が含まれる。高いKを有する中間誘電体層56は、次のような誘電材、すなわち、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃、イットリウム、アルミニウムイットリウム、アルミニウムランタン、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニア、これらのドープまたは非ドープ混合物、層または組み合わせから構成される。中間層56は、異なる材料の幾つかの層から構成されてでもよく、例えば、酸化アルミニウムの層間に挟まれた酸化ハフニウムの層であったり、酸化ジルコニアと酸化ハフニウムの混合物などの比較的同質の混合物から成る層である。任意の上層57は、中間層の酸化または窒化表面であったり、SiO₂、SiO_xN_x、Si₃N₄、ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、アルミニウムケイ酸塩、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ジルコニア、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ランタン、あるいはこれらのドープまたは非ドープ混合物、層または組み合わせなどの、誘電材が付着されたものである。好適なゲート誘電体は、SiO_xN_xの下層と、Al₂O₃、ZrO₂またはHfO₂の中間層と、窒化酸化金属の上部障壁層とから構成される。ゲート誘電体53内の少なくとも1つの構成要素が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、C V DまたはALD反応炉内において、前駆原料混合物の蒸気により膜が付着する方法により、付着される。

30

[0103] 図6乃至図13は、本方法によるトランジ

スタの好適な形成を示す断面図である。ゲート誘電体5

50

3の形成が、アプライド・マテリアルズ社により製造されるクラスタ・ツール内で原位置で行われる。図6において、清浄表面を有する(自然のSiO₂が存在しない)シリコン基板50が出発点となる。図7では、シリコン基板50が酸化及び窒化されて、SiO_nN_x層が下層55として形成される。図8では、酸化シリコニウムの中間層56が本方法により形成される。これは酸化第tブロキシ・シリコニウム及びヘキサンの前駆原料混合物を利用し、前駆原料混合物を80°Cで気化し、次に、酸素、オゾン、N₂O、H₂Oまたはこれらの混合物などの酸化剤が存在する化学蒸着反応炉において、ZrO_x膜をSiO_nN_x層上に400°Cで付着する。図9では、上層57がZrO_x表面のラズマ窒化物形成により形成される。図10では、ポリシリコンがゲート電極52として付着される。図11乃至図13では、ゲートが形成され、拡張打込みが行われ、スペーサ58が形成され、ソース/ドレイン打込みが行われて、完全な素子が形成される。続くコントラクト形成のステップなどは省略されている。

[0104]例13：金属ゲートを用いるトランジスタの形成

この例では、本方法が金属ゲートを用いるトランジスタを形成するために使用される。図1に示されるように、CMOS集積回路は、單一基板上に形成されるn型電界効果トランジスタ(NFET)及びp型電界効果トランジスタ(PFET)の両方を含む。NFET素子11は、基板10のp型導電性領域13上に形成され、ゲート誘電体15上に形成されるゲート電極14と、ゲート電極14の横方向の両側に形成される1対のn型ソース/ドレイン領域16とを含む。同様に、PFET素子17が基板10のn型導電性領域18上に形成され、ゲート誘電体15上に形成されるゲート電極19と、ゲート電極19の両側の側壁に沿って形成される1対のp型導電性ソース/ドレイン領域20とを含む。NFET及びPFET素子は、浅トレンチ分離21及びスペーサ22により分離される。この例では、ゲート電極14または19が、適切な仕事間数を有するバルク金属または合金から成る。NFET素子11のゲート電極14として適切な金属には、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr及びこれらの合金などが含まれる。NFETに好適な少なくとも1つの金属が、W、Mo、Cr及びCuと合金化され、ゲート電極14を形成してもよい。PFET素子17のゲート電極19として適切な金属には、Ni、Pt、Be、Ir、Te、Re及びRhなどが含まれる。PFETに好適な少なくとも1つの金属が、W、Mo、Cr及びCuと合金化され、ゲート電極19を形成してもよい。この実施例では、NFETまたはPFET要素、すなわちゲート電極14、ゲート電極19、及びゲート誘電体15の少なくとも1つが、本方法により付着される。ゲート誘電

体15は、例2で述べたように、本方法により付着される。

[0105]例14：トランジスタの形成

この例では、本方法が金属ゲートを用いるトランジスタを形成するために使用される。図14は、NFET及びPFETを含む一般的な素子構造を示す。この実施例では、NFET及びPFETが單一のp型導電基板60上に形成される。NFET素子61は、基板60のp型導電性領域上に形成され、ゲート誘電体64上に形成されるゲート電極62と、ゲート電極62の横方向の両側に形成される1対のn型ソース/ドレイン領域65とを含む。同様に、PFET素子71が基板60のn型ウェル72上に形成されて、浅トレンチ分離73により分離され、ゲート誘電体64上に形成されるゲート電極74と、ゲート電極74の両側の側壁に沿って形成される1対のp型導電性ソース/ドレイン領域76とを含む。

[0106]図15乃至図24は、標準的CMOSプロセスの可能な形成シーケンスの1例を示す部分断面図である。図15では、浅トレンチ分離(ST1)73及びnウェル72を有するシリコン基板60が、p型導電基板の一部に形成される。図16では、ゲート誘電体64及びマスキング層(例えばSi_xN_y)77が、基板上に形成される。ゲート誘電体64は、例12で述べたように、本方法により付着される。図17では、マスキング層77内において、NFETゲートに相当する部分に開口が形成される。図18では、NFETゲート電極62が形成される。NFETゲート電極62として好適な材料には、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、V、Re、Pt、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Y、Zr、これらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層が含まれる。NFETゲート電極62が本方法により付着されてもよい。図19では、化学機械研磨(CMP)ステップが実行され、表面が平坦化される。図20乃至図22では、図17乃至図19で示されたステップが、PFET素子の形成のために繰り返される。図20では、マスキング層77内において、PFETゲートに相当する部分に開口が形成される。図21では、PFETゲート電極74が形成される。PFETのゲート電極74として好適な材料には、ポリシリコン、Ni、W、Mo、Ti、Cr、Te、Cu、Pd、Pt、Be、Au、Ir、Te、Rh、これらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層が含まれる。PFETゲート電極74が本方法により付着されてもよい。図22では、化学機械研磨(CMP)ステップが実行され、表面が平坦化される。図23では、NFET及びPFETのそれぞれに対して、拡張打込みが障壁を通して行われる。図24では、スペーサ形成プロセスの後に、NFET及びPFETのそれぞれに対してソース/ドレイン打込みが障壁を通じて実行され、素子形成が完了する。この実施例で

47

は、ゲート電極及びゲート誘電体などの、少なくとも1つ以上の層または層の構成要素が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、CVDまたはALD反応炉内において、前駆原料混合物の蒸気により膜を付着する方法により付着される。

[0107]例15：積層コンデンサの形成
 この例では、本方法により付着される少なくとも1機能要素を組み込む、集積回路コンデンサが形成される。図2に示されるように、典型的なコンデンサが基板30上に、パリア32と一緒に形成され、プラグ31によりトランジスタに接続される。コンデンサは、底部電極33、¹⁰（強誘電性または非強誘電性）の誘電体34、及び頂部電極35を含む。この実施例では、プラグ31、パリア32、底部電極33、誘電体34、及び頂部電極35を含む少なくとも1つのコンデンサ要素が、本方法により付着される。

[0108]図25乃至図29は、コンデンサの可能な形成シーケンスの1例を示す部分断面図である。図25では、トレンチを有する基板30が形成される。基板30はシリコン含有半導体基板、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、またはGaAs基板、及び他の類似の基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック、ポリマ基板、及びこれらの混合、組み合わせ及び多層などである。図26では、プラグ材料31及び任意のパリア32が形成される。プラグ材料は、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cuなどの従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着され得る。任意の導電パリア32は、TaN、TaSiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TiWN、TaAIN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO_x、SiC、TiPt、TiNPt、TiAlN-Pt、Ru、RuO_x、RuPt、RuO_x、WSi、Ti、TiSi_x、これらのドープまたは非ドープのポリシリコン、或いはAl、Pd、Ir、IrO_x、Os、OsO_x、MoSi、TiSi、ReO_x、これらの混合物または多層などの、従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着され得る。図27では、底部電極33が形成される。底部電極33は、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO_x、RuO_x、TaN、TaSiN、Ta、SrRuO_x、LaSrCoO_x、これらのドープまたは非ドープ合金、混合物、または多層などの導電材料から構成される。図28では、誘電体34が形成される。誘電体34は、SiO₂、SiON_x、Si₃N_xや、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層などの任意の絶縁材料から構成される。或いは、誘電体34が、化学式AB₃O₇を有するペロブスカイト型の酸化物などの、複合要素金属酸化物から構成されてもよい。ここでBは、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを

含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aは約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンである。こうした複合要素金属酸化物には、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸塩、ハフナイト(hafnate)

e)、チタン酸鉛、アルミニウムイットリウム、アルミニウムラントン、及びチタン酸ジルコニウム鉛や、ケイ酸ハニウム、ケイ酸ジルコニウムなどのケイ酸塩、更に希土類がドープされたケイ酸塩などが含まれる。図29では、頂部電極35が形成される。頂部電極35は、ボリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO_x、RuO_x、TaN、TaSiN、Ta、SrRuO_x、LaSrCoO_x、これらのドープまたは非ドープ合金、混合物、またはこれらの多層などの導電材料から構成される。頂部電極及び底部電極は類似であっても、そうでなくてもよい。この実施例では、プラグ、パリア、底部電極、誘電体、及び頂部電極を含む少なくとも1つ以上の層が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、CVDまたはALD反応炉内において、前駆原料混合物の蒸気により膜を付着する方法により、付着される。

[0109]例16：トレンチ・コンデンサの形成
 この例では、本方法により付着される少なくとも1つの構成要素を組み込む、集積回路トレンチ・コンデンサが形成される。基板30上にトレンチ・コンデンサを形成する1例が、図31に示される。コンデンサの凹みが基板30内に形成され、これがプラグ31を介して下側の回路に接続される。回路は誘電体絶縁層（分離誘電体）

30 83により覆われる。基板は、シリコン含有半導体基板、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、GaAs基板、または他の類似の基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、及びこれらの混合、組み合わせ及び多層などである。誘電体絶縁層（分離誘電体）83は、SiO₂、SiO_{1.5}、Si₃N_x、ケイ酸リン、ガラス、或いはAl₂O₃などの金属酸化物がドープされた、または非ドープの混合物、またはこれらの多層などの、任意の絶縁材料から構成される。プラグ及びコンデンサの凹み上には、

40 任意の導電パリア層32、底部電極層33、誘電体層34、頂部電極層35、及び任意の誘電体緩衝層36が順々に付着される。プラグ材料は、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cuなどの従来の材料から構成され、本方法を用いて付着され得る。任意の導電パリア層32は、TaN、TaSiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TaAlN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO_x、SiC、TiPt、TiNPt、TiAlN-Pt、Ru、RuO_x、RuPt、RuO_x、WSi、Ti、TiSi_x、これらのドープまたは非ドープ・ポリシリコン、或いはAl、Pd、Ir、Cr、

50 プ・ポリシリコン、或いはAl、Pd、Ir、Cr、

O₂、Os、OsO₃、MoSi、TiSi、ReO₃、これらの混合物または多層などの従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着され得る。底部電極3は、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO_x、RuO_x、TaN、TaSiN、Ta、SrRuO_x、LaSrCoO_x、これらのドープまたは非ドープ合金、混合物、または多層などの導電材料から構成される。誘電体3は任意の絶縁材料から成り、それらにはSiO₂、SiO₂N_x、Si₃N_xや、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層などが含まれる。或いは、誘電体3が、化学式AB₂O₅を有するペロブスカイト型の酸化物などの複合要素金属酸化物から構成されてもよい。ここでBは、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aは約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの過のカチオンである。こうした複合要素金属酸化物には、バリウム・チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸塩、ハフネート、チタン酸鉛、アルミニウムイットリウム、アルミニウムランタン、チタン酸ジルコニウム鉛や、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウムなどのケイ酸塩、更に希土類がドープされたケイ酸塩などが含まれる。頂部電極3は、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO_x、RuO_x、TaN、TaSiN、Ta、SrRuO_x、LaSrCoO_x、これらのドープまたは非ドープ合金、混合物、または多層などの導電材料から構成される。頂部電極及び底部電極は類似であっても、そうでなくともよい。任意の誘電体緩衝層6は、SiO₂、SiO₂N_x、Si₃N_x、TiON、Al₂N、SiN及びTiNや、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層、或いは複合要素金属酸化物などの任意の絶縁材料から構成される。順次付着される層が平坦化され、コンデンサの凹み内にトレンチ・コンデンサが形成される。次に、絶縁不動態層3と7及び層間誘電体層3が付着され、コンデンサ凹み内のトレンチ・コンデンサ上にバリア構造が形成される。絶縁不動態層3は、SiO₂、SiO₂N_x、Si₃N_x、TiON、Al₂N、SiN及びTiNや、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層、或いは複合要素金属酸化物などの任意の絶縁材料から構成される。層間誘電体3は、SiO₂、SiO₂N_x、Si₃N_x、ケイ酸リン・ガラスや、Al₂O₃などの金属酸化物のドープまたは非ドープ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から構成される。バイアがバリア構造内に形成される。拡散障壁層81及び金属化層82が、バリア構造及びバイア上に付着される。

拡散障壁層81は、WN、TiNまたはTaNなどである。金属化層82は、Al、W、Mo、Ti、CrまたはCu、これらのドープまたは非ドープ合金、混合物、または多層などの任意の導電材料から選択される。この実施例では、導電バリア材料、底部電極、誘電体、頂部電極、絶縁不動態層、層間誘電体、拡散障壁層、分離誘電体、及び金属化層を含む、トレンチ・コンデンサ構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

【0110】例17：配線構造の形成
この例では、本方法により付着される少なくとも1構成要素を組み込む、集積回路配線構造が形成される。図3に示されるように、誘電体層43内にトレンチ41及びバイア42をエッチングすることにより、典型的な配線構造が形成される。誘電体層43は、SiO₂、SiO₂N_x、Si₃N_x、ケイ酸リン・ガラスや、Al₂O₃などの金属酸化物のドープまたは非ドープ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から選択される。金属化層はダマシーンまたは2重ダマシーン・プロセスにより、またはリソグラフィ及びエッチングにより、パターニングされる。誘電体層43の下側には、金属薄膜配線44及び誘電体層45が存在し、前者はAl、W、Mo、Ti、CrまたはCu合金、混合物またはこれらの多層などの任意の導電材料から選択され、後者はSiO₂、SiO₂N_x、Si₃N_x、ケイ酸リン・ガラスや、Al₂O₃などの金属酸化物のドープまたは非ドープ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から選択される。図4では、トレンチ及びバイアが、バリア材料及び配線金属により充填される。ここでバリア材料は、WN、TiNまたはTaNなどである。配線金属は、Al、W、Mo、TiまたはCu、これらのドープまたは非ドープ合金、混合物、または多層などの任意の導電材料から選択される。この実施例では、誘電体層、金属薄膜配線、バリア材料、及び配線金属を含む配線構造構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

【0111】本発明は特に、好適な実施例に関連して述べられてきたが、当業者であれば、本発明の趣旨及び範囲から逸れることなく、その形態及び詳細において、前述の変更及び他の変更が可能であることが理解できよう。従って、本発明は前述の正確な形態及び詳細に限定されるものではない。

【0112】まとめとして、本発明の構成に関する以下の事項を開示する。

【0113】(1) 不活性液体内に溶解、乳化または浮遊される少なくとも1つの前駆化合物を含む、前駆原料混合物であって、前記少なくとも1つの前駆化合物が、化学式

【式3】MR¹、R²、A、
を有し、ここでMがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、

Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、R' 及び R¹ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitril) 、硝酸塩、ニトリル (nitrile) 、ハログン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される。同一のまたは異なる配位子であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルケニル、ヒドラジン、ビリジン、空素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン及び水を含むグループから選択される。任意の配位的に結合または会合される配位子であり、x ≥ 1、x + y = 元素 M の原子価であり、z ≥ 0 である前駆原料混合物。

(2) 前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルdehyd、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、またはこれらの混合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(3) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, S, Sb または Bi であり、R' が水素化物であり、R¹ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitril) 、硝酸塩、ニトリル (nitrile) 、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルケニル、ヒドラジン、ビリジン、空素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(4) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, N

51 i, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, S, Sb または Bi であり、R' が C₁ - C₄ アルキル、または C₁ - C₄ シクロアルキルであり、R¹ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitril) 、硝酸塩、ニトリル (nitrile) 、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルケニル、ヒドラジン、ビリジン、空素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitril) 、硝酸塩、ニトリル (nitrile) 、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、空素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(5) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, N, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, S, Sb または Bi であり、R' が C₁ - C₄ アルケニル、C₁ - C₄ シクロアルケニル、または C₁ - C₄ アリールであり、R¹ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitril) 、硝酸塩、ニトリル (nitrile) 、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、空素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(6) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, N, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, S, Sb または Bi であり、R' がカルボニルであり、R¹ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitril) 、硝酸塩、ニトリル (nitrile) 、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、空素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 498 499 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 598 599 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 698 699 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 739 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 769 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 779 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 789 789 790 791 792 793 794 795 796 797 797 797 798 799 799 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 819 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 829 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 839 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 849 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 859 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 869 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 879 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 889 889 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 898 898 899 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 909 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 919 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 929 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 939 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 949 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 959 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 969 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 979 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 989 989 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 998 998 999 999 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1009 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1019 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1029 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1039 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1049 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1059 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1069 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1079 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1089 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1098 1098 1099 1099 1099 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1109 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1119 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1129 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1139 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1149 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1159 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1169 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1179 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1189 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1198 1198 1199 1199 1199 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1209 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1219 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1229 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1239 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1249 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1259 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1269 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1279 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1289 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1298 1298 1299 1299 1299 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1309 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1319 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1329 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1339 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1349 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1359 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1369 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1379 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1389 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1398 1398 1399 1399 1399 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1409 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1419 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1429 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1439 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1449 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1459 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1469 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1479 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1489 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1498 1498 1499 1499 1499 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1509 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1519 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1529 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1539 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1549 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1559 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1569 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1579 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1589 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1598 1598 1599 1599 1599 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1609 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1619 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1629 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1639 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1649 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1659 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1669 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1679 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1689 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1698 1698 1699 1699 1699 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1709 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1719 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1729 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1739 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1749 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1759 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1769 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1779 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1789 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1798 1798 1799 1799 1799 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1809 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1819 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1829 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1839 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1849 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1859 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1869 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1879 1879 1880 1881 1882 1883 1

ン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(7) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R'がアルコキシまたはシリキシであり、R'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シリキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(8) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R'がアミドであり、R'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シリキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(9) 前記前駆化合物が化学式、

【式数4】 $MR'_1 (PR'_2)_x A$,

を有し、ここでMがTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgまたはAuであり、R'及びR'が水素化物、アルキル、アル

ケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シリキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子であり、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x + y =$ 元素Mの原子価である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(10) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R'が硝酸塩であり、R'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シリキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(11) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R'がハロゲン化物であり、R'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シリキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホ

ン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(12) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、B_e、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R'がシリルであり、R'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、二トロシリル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(13) MがPtであり、前記化合物が(シクロペンタジエニル)Pt(アルキル)、でないという条件の下で、R'及びR'が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、二トロシリル、ニトリル(nitrile)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(14) 前記不活性液が前記少なくとも1つの前駆化合物よりも高い温度で気化する、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(15) 前記不活性液がC₁₁、アルカンである、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(16) 前記不活性液が容量で該不活性液の30%以下の添加剤を含む、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(17) 前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(18) 前記添加剤がメタノール、エタノール、イソブロパノール、オオベンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロビレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロベンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘptaトライエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ビリジン及びPF₆を含むグループから選択される、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(19) 前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、オオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオオルガニ酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物から選択される2つ以上の構成要素と、容量で前記不活性液の30%以下の添加剤とから成り、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(20) 前記添加剤がメタノール、エタノール、イソブロパノール、オオベンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロビレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロベンタジエン、トリメチルホスフィン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン

50 ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジ

エン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ビリジン、及びPF₆を含むグループから選択される。
前記(19)記載の前駆原料混合物。

(21) 前記不活性液がC₁—C₁₁アルカンから成り、容量で該不活性液の30%以下の添加剤を含み、前記添加剂が追加の前駆配位子、または追加の前駆アクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シップ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(22) 前記添付剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオベンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリエチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリール、シクロベンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘبتatriエン、シクロオクタテラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ビリジン、及びPF₆を含むグループから選択される。
前記(21)記載の前駆原料混合物。

(23) 前記少なくとも1つの前駆化合物が、ジメチルエチル、ジエチル、またはジイソブチル-B、A1、G a、In、AsまたはSb水素化物；Me₁A1H(NEtMe₂)；第3ブチルアルシン；(Me₂N)A1H；(EtMe₂)N A1H；(Et₂N)A1H；CpWH；Cp；MoH₄；トリメチル、トリエチル、トリイソブチル、トリnプロビル、トリイソブロビル、トリnブチル、トリnオベンチル、またはエチルジメチル-B、A1、G a、In、AsまたはSb；テトラメチル、テトラエチル、テトラフェニル、またはテトラnブチル-Si、Ti、Zr、Hf、Ge、SnまたはPb；ジメチル、ジエチル、またはジイソブチル-B、A1、G a、In、AsまたはSb水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp、アミド、ジメチルアミドまたはアジド；トリエチル、トリイソブチル、トリnプロビル、トリイソブロビル、トリnブチル、またはエチルジメチル-B、A1、G a、In、AsまたはSbトリメチル

アミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン；ジメチルーまたはジエチル-Zn、CdまたはHg；(ネオベンチル)，Cr；Et₂Pb(ネオペントキシ)；Cp；Me；Zr；(MeNC)；PtMe；CpIr(C₁H₁)；ビスCp-CO、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、MgまたはCr；ビスエチルベンゼン；ビスベンゼン-CO、MoまたはCr；トリフェニル-Bi、SbまたはAs；トリビニルボロン；トリスCp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLu；テトラCp-Ti、Pa、U、Np、PuまたはAmトリスアリルイリジウム；CpCr(CO)；Cp₂ZrMe；CpCuPEt₃；CpIn；CpIr(シクロオクタジエン)；CpPd(アリル)；CpGaMe；CpGaEt；(シクロヘキサジエン)FeCO₃；(シクロオクタテラエン)FeCO₃；エチルフェロセン；CpMn(CO)；(シクロヘبتatriエン)Mo(CO)；TiCp；Cp；WH；(メシチレン)W(CO)；CpRe(CO)；CpRh(CO)；Ir(Aリル)；Pt(Aリル)；CpIr(シクロオクタネジオ)；[Ir(OMe)](シクロオクタネジオ)；Ru(シクロオクタネジオ)(アリル)；Ru₂CO₃；Fe(CO)；Co(CO)；Ru(CO)；(1、3-シクロヘキサジエン)；Os₂CO；Cr(CO)；CpCo(CO)；Mn(CO)；CpMn(CO)；(シクロヘبتatriエン)Mo(CO)；Mo(CO)；Ni(CO)；Re₂(CO)；CpRe(CO)；CpRh(CO)；Ru₂(CO)；W(CO)；CpV(CO)；CF₃Co(CO)；Pt(CO)；(シクロオクタネジオ)；(CO)；Fe[P(OCH₃)₃]；(CO)；Fe[N(CH₃)₃]；CoNO(CO)；ブトキシ、OCH(CF₃)₂；OCMe；(CF₃)₂OCMe；(C₂F₅)₂OSi(CH₃)₂；OC(CH₃)₂；OC(SiMe₃)₂；またはOC(CF₃)₂；Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Cu、Ag、Au、HgまたはTl；テトラメトキシ、テラエトキシ、テライソブロボキシ、テラブタブキシ、テラ第3ブトキシ、テライゾブトキシ、テラOCH(CF₃)₂；テラOCMe(CF₃)₂；テラOCMe(CF₃)₂；テラOC(CH₃)₂；テラOC(SiMe₃)₂；テラOC(CF₃)₂；またはテラOSi(CH₃)₂；Si、Ge、Sn、Pb、Ti、ZrまたはHf；VO(イソブロボキシ)；トリイソブロボキシ、トリ第2ブトキシ、トリエトキシ、トリOCH(CF₃)₂；トリOCMe(CF₃)₂；トリOC(C₂H₅)₂；トリOC(SiMe₃)₂；トリOC(C

F_2 , またはトリ $O Si(CH_3)_3$, B, Al, G, a, In, P, As または Sb; Et, Pb (イソブロボキシド); (第3ブトキシ) CuPMe₃; テトラキス (ジメチルアミノ) , テトラキス (ジメチルアミノ) Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn または Pb; ジエチルアミノジエチルアルシン; ジエチルアミノアルシン二塩化物; ビスマスメチルアミノアルシン塩化物; Me, Zn, (トリエチルアミン); ジエチルアミノジメチルスタンナン; トリス (ジメチルアミノ) ホスフィン; トリス (ジメチルアミノ) アンチモニ; トリス (ジメチルアミノ) アルシン; トリス (ジメチルアミノ) スチビン; トリスビス (トリメチルシリル) エルビウムアミド; ビス (ジメチルアミノ) (トリメチルエチルエチレンジアミノ) アルミニウム; (CO), Fe [N (CH₃)₂], Li, Na または KN (SiMe₃); ベンタジメチルアミノタンタル; ジエチルアミノジメチルスズ; ヘキサジメチルアミノジタンゲンスチン; トリジメチルアミノ (トリメチルエチレンジアミノ) チタン; CpCu (PEt₃); CpCu (トリフェニルホスフィン); (第3ブトキシ) CuPMe₃; Pt (PF₃), Ni (PF₃); Cr (PF₃); (Et₂P, Mo (CO), Ir (PF₃), Ti (NO₃), Zr (NO₃), Hf (NO₃), Si (CH₃), (NO₃), RuNO (NO₃), 硝酸ガリウム; Sn (NO₃), Co (NO₃), VO (NO₃), CrO₃ (NO₃), TiCl₄, ZnCl₂, ZrCl₄, HfCl₄, AlCl₃, SiCl₄, GaCl₃, SnCl₄, CoCl₃; ジメチル-, ジエチル-, またはジイソブチル-Al, B, Ge, Si または Asハロゲン化合物; N (SiMe₃), Li, Na または K; B (CH₃SiMe₃), (Me₂Si, N), -B, Al, Ge または In; (Me₂SiCH₃), -Ti, Zr または Hf; または (Me₂Si, N), -Zn, Cd または Hg であり、Cp がシクロベンダジエニルである。前記 (1) 記載の前駆原料混合物。

(24) 化学蒸着または原子層付着のための方法であつて、前記 (1) 記載の前駆原料混合物内の前駆化合物を気化するステップと、気化された前駆物質を、他の共同反応剤の任意の追加と共に、化学蒸着または原子層付着反応炉内に導入するステップと、気化された前駆前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む、方法。

(25) 前記膜が電子素子の構成要素である、前記 (24) 記載の方法。

(26) 前記共同反応剤が、気化された前駆前駆物質とは別々に導入される、前記 (24) 記載の方法。

(27) 前記前駆原料混合物内の前駆前駆物質を気化するステップと、気化された前駆物質を、他の共同反応剤及び不活性バージ・ガスの別々の追加と共に、原子層付

着反応炉内に導入するステップと、気化された前駆前駆物質、バージ・ガス、共同反応剤、及びバージ・ガスの交互パルスの順次導入により、膜を基板上に付着するステップとを含む、前記 (24) 記載の方法。

(28) 前記共同反応剤が還元剤、酸化剤、窒化剤、またはケイ化剤である、前記 (24) 記載の方法。

(29) 前記還元剤が水素、フォーミング・ガス、シリコン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記 (28) 記載の方法。

(30) 前記酸化剤が酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記 (28) 記載の方法。

(31) 前記窒化剤がアンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第3ブチルアミン、イソプロピルアミン、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記 (28) 記載の方法。

(32) 前記ケイ化剤がシラン、ジシラン、クロロシリラン、シリルアミン、及びシリルアザン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記 (28) 記載の方法。

(33) 前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤である、前記 (24) 記載の方法。

(34) 前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤である、前記 (24) 記載の方法。

(35) 前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが酸化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記 (1) 記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、前記 (24) 記載の方法。

(36) 前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記 (1) 記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、前記 (24) 記載の方法。

(37) 前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であ

り、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(38) 前記基板を5つ以上の異なるガスの交互バルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがバージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが任意の気化されたシリコン含有前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化されたシリコン含有前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(39) 前記基板が、半導体基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、シリコン含有半導体基板、セラミック、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、GaAs基板、及びこれらの組合体または多層を含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(40) 前記電子素子がトランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、または相互接続構造である、前記(25)記載の方法。

(41) 底部電極と、誘電体層と、頂部電極層と、任意の誘電体緩衝層とを含む、積層またはトレンチ・コンデンサ構造を形成する方法であって、前記コンデンサがブラグ及び任意の導電パリアを介して下側の回路に接続されるものにおいて、前記コンデンサ構造の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法により付着される方法。

(42) 前記任意の誘電体緩衝層が、SiO₂、SiON、Si₃N₄、TiON、AlN、SiN、TiN、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃、これらの合金、混合物または多層、及び複合要素金属酸化物を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(43) 前記誘電体が強誘電材料である、前記(41)記載の方法。

(44) 前記ブラグ材料が、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(45) 前記導電パリアが、Ta₂N、Ta₂SiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TiWN、TaAlN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO_x、Os、OsO_x、MoSi、TiSi、ReO_x、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(46) 前記底部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、Ir₂O₃、Ta₂N、Ta₂SiN、Ta、SrRuO₃、La₂S

10 r CoO₃、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(47) 前記誘電体層が、SiO₂、SiON、Si₃N₄、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃、複合要素金属酸化物、化学式ABO₃を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミニウム酸イットリウム、アルミニウム酸ランタン、チタン酸ジルコニア鉛、チタナルミニ酸スマス、ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニアム、ヒ素類ドープ・ケイ酸塩、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(48) 前記頂部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、Ir₂O₃、Ta₂N、Ta₂SiN、Ta、SrRuO₃、La₂S_rCoO₃、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、または多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(49) 誘電体層内にエッティングされたトレンチ及びバリアと、誘電体と配線材料との間の任意のバリア材料と、配線材料とを含む、配線構造を形成する方法であって、前記配線構造の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法により付着される方法。

(50) 前記誘電体層が、SiO₂、SiON、Si₃N₄、ケイ酸ランタン、ガラス、金属酸化物、Al₂O₃、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(51) 前記任意のバリア材料が、WN、TiN、Ta₂N、SiO₂、SiON、Si₃N₄、ケイ酸ランタン、ガラス、金属酸化物、Al₂O₃、及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(52) 前記配線材料が、ポリシリコン、Al、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及び及びこれらのドープまたは非ドープ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(53) ソース及びドレイン領域と、前記ソース領域とドレイン領域の間のチャネル領域と、前記チャネル領域

50 上に位置合わせされるゲート誘電体と、前記ゲート誘電

63

体上に位置合わせられるゲート電極とを含む電子素子を形成する方法であって、前記電子素子の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法により付着される方法。

(54) 前記ゲート誘電体が、 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 Si_xN_y 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、複合要素金属酸化物、化学式 ABO_3 を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Cu を含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミニン酸イットリウム、アルミニン酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タングタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーブ・ケイ酸塩、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(53)記載の方法。

(55) 前記ゲート誘電体が2つ以上の層から構成される、前記(53)記載の方法。

(56) 前記ゲート電極が、ポリシリコン、 Al 、 Ag 、 Bi 、 Cd 、 Fe 、 Ga 、 Hf 、 In 、 Mn 、 Nb 、 Y 、 Zr 、 Ni 、 Pt 、 Be 、 Ir 、 Te 、 Re 、 Rh 、 W 、 Mo 、 Cr 、 Fe 、 Pd 、 Au 、 Rh 、 Tl 、 Cr 、 Cu 、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(53)記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】單一基板上にPFET及びNFET素子の両方を有する集積回路の断面図である。

【図2】集積回路コンデンサの断面図である。

【図3】集積回路配線構造の断面図である。

【図4】集積回路配線構造の断面図である。

【図5】トランジスタの断面図である。

【図6】清浄表面を有するシリコン基板50が提供される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図7】シリコン基板50が酸化及び塗化されて、 SiO_2 、 N_2 層が下層55として形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図8】酸化ジルコニウムの中間層56が本方法により形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図9】上層57が ZrO_2 表面のプラズマ塗化物形成により形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図10】ポリシリコンがゲート電極52として付着さ

れる、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図11】ゲートが形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図12】拡張打込みが行われ、スペーサ58が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図13】ソース／ドレイン打込みが行われて、完全な素子が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図14】トランジスタの断面図である。

【図15】浅トレンジテラミン（STI）73及びnウェル72を有するシリコン基板60が、p型導電基板の一部に形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図16】ゲート誘電体64及びマスキング層（例えは Si_xN_y ）77が基板上に形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図17】マスキング層77内において、NFETゲートに相当する部分に開口が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図18】NFETゲート電極62が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図19】化学機械研磨（CMP）により表面が平坦化される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図20】マスキング層77内において、PFETゲートに相当する部分に開口が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図21】PFETゲート電極74が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図22】化学機械研磨（CMP）により表面が平坦化される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図23】NFET及びPFETのそれぞれに対して、拡張打込みが障壁を通じて行われる、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図24】スペーサ形成プロセスの後に、NFET及びPFETのそれぞれに対して、ソース／ドレイン打込みが障壁を通じて実行される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図25】トレンチを有する基板30が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図26】プラグ材料31及び任意のパリア32が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図27】底部電極33が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図28】誘電体34が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図29】頂部電極35が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

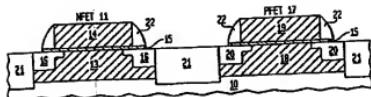
【図30】膜または被覆の化学蒸着または原子層付着のための配送システムを示す図である。

【図31】トレンチ・コンデンサの断面図である。

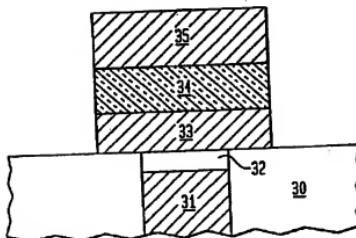
【符号の説明】

- 10、30 基板
 13、51 p型導電性領域 (pウェル)
 14、52、62、74 ゲート電極
 15、53、64 ゲート誘電体
 16、54、65 n型ソース／ドレイン
 18、72 n型導電性領域 (nウェル)
 20、76 p型ソース／ドレイン領域
 21、73 浅トレンチ分離
 22、58 スペーサー
 31 プラグ
 32 パリア
 33 底部電極
 34 誘電体層
 35 頂部電極
 36 誘電体緩衝層
- 37 絶縁不動態層
 38 層間誘電体層
 41 トレンチ
 42 バイア
 43、45 誘電体層
 44 金属薄膜配線
 46 パリア材料
 47 配線金属
 50、60 シリコン基板
 10 55 下層
 56 中間層
 57 上層
 77 マスキング層
 81 拡散障壁層
 82 金属化膜
 83 誘電体絶縁層 (分離誘電体)

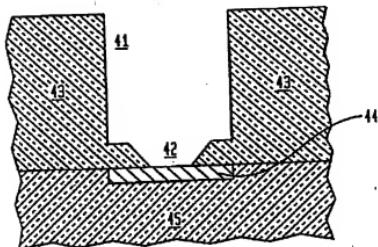
【図1】



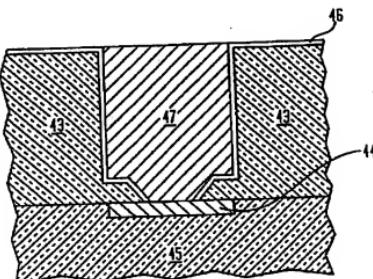
【図2】



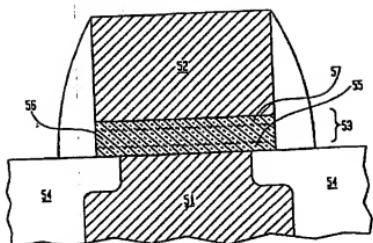
【図3】



【図4】



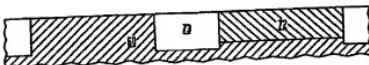
【図 5】



【図 6】



【図 15】



【図 7】



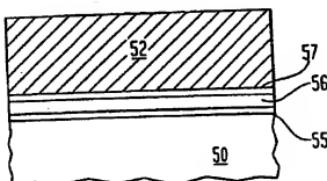
【図 8】



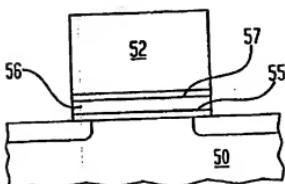
【図 9】



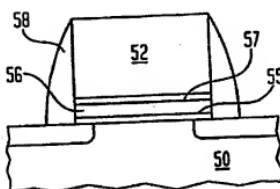
【図 10】



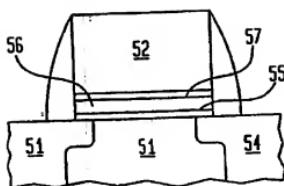
【図 11】



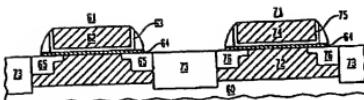
【図 12】



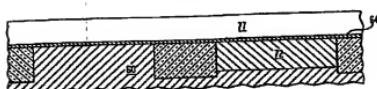
【図13】



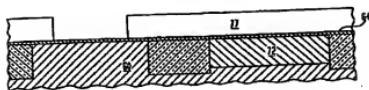
【図14】



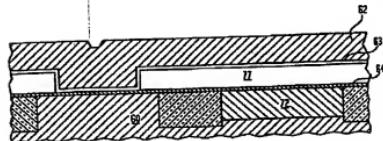
【図16】



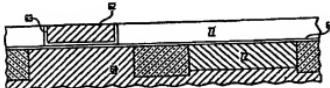
【図17】



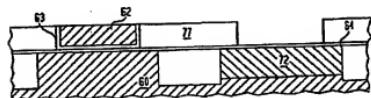
【図18】



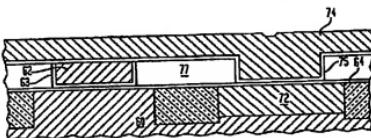
【図19】



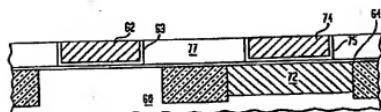
【図20】



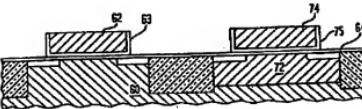
【図21】



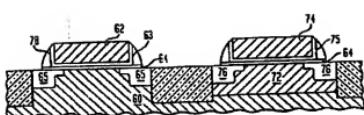
【図22】



【図23】



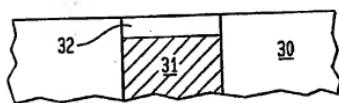
【図 24】



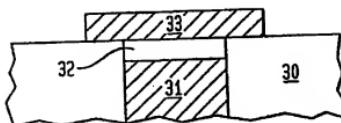
【図 25】



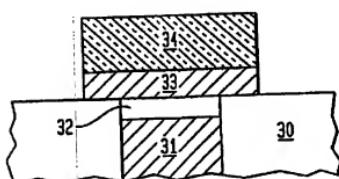
【図 26】



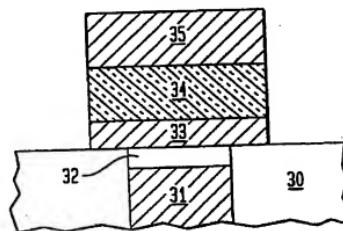
【図 27】



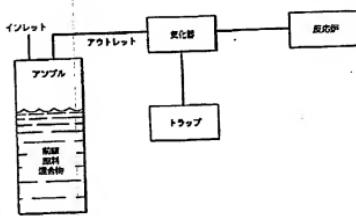
【図 28】



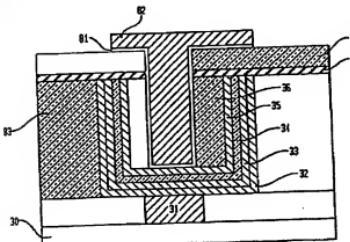
【図 29】



【図 30】



【図 31】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークド (参考)
21/285		21/285	C 5F048
21/31		21/31	B 5F103
21/768		21/90	A 5F140
21/822		29/78	301 G
21/8238		27/08	321 D
27/04		27/04	C
27/092			
29/78			

(72)発明者 ダグラス・ブシャナン

アメリカ合衆国10567、ニューヨーク州コ
ートランド・メナー、イースト・コーズウ
エイ 10

(72)発明者 デボラ・アン・ニューメイヤー

アメリカ合衆国06811、コネチカット州ダ
ンバリー、オーク・レーン 3

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA11 AA13 AA14 BA01
BA02 BA05 BA10 BA20 BA22
BA38 BA42 BA43 BA48 CA04
CA06 CA07 EA01 FA10 LA15
4M104 BB01 BB02 BB04 BB05 BB06
BB08 BB13 BB14 BB16 BB18
BB32 CC05 DD45 EE03 EE12
EE16 EE17 GG09 GG10 GG14
5F033 HH08 HH11 HH18 HH19 HH20
HH32 HH33 HH34 JJ08 JJ11
JJ18 JJ19 JJ20 JJ32 JJ33
JJ34 KK08 KK12 KK17 KK18
KK19 KK20 MM01 MM02 MM12
MM13 NN06 NN07 PP06 RR03
RR04 RR06 RR08 RR14 SS11
5F038 AC05 AC10 AC16 EZ20
5F045 AA03 AA15 AB03 AB31 AC01
AC02 AC07 AF01 AF07 AF10
CA01 CA05 CA09 CB05 CB10
DC63
5F048 AC03 BB04 BB09 BB11 BB13
BG14
5F103 AA04 DD16 DD27 DD28 HH03
HH04 HH05 LL01 LL07 LL11
LL14
5F140 AB03 BD02 BD04 BD05 BD07
BD09 BD11 BD12 BE10 BF01
BF05 BF06 BF07 BG08 BG28
BH15 CB01 CB04 CB08 CE07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.